

SÉRIE A. N° 1001

N° D'ORDRE :

1835

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. BOURGUEL

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DES CARBURES
ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Février 1925** devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

COTTON..... } *Examineurs.*

LESPIEAU..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

SÉRIE A. N° 1001

N° D'ORDRE :

1835

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. BOURGUEL

1^{re} THÈSE. — RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DES CARBURES
ACÉTYLÉNIQUES VRAIS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 Mars 1925 devant la Commission d'examen.

MM. HALLER..... *Président.*

COTTON..... } *Examineurs.*
LESPIEAU. }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1925

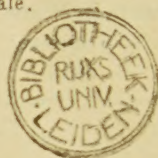
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen..... MOLLIARD, *Prof...* Physiologie végétale.

Doyen honoraire.... P. APPELL.

Profess. honoraires.. { P. PUISEUX.
VÉLAIN.
BOUSSINESQ.
HALLER.
JOANNIS.



	E. PICARD.....	Analyse supér. et algèbre supérieure.
	KOENIGS.....	Mécanique physique et expérimentale.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et calcul intégral.
	JANET.....	Electrotechnique générale.
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie.
	PAINLEVÉ.....	Mécanique anal. et mécan. céleste.
	HAUG.....	Géologie.
	H. LE CHATELIER.	Chimie générale.
	G. BERTRAND.....	Chimie biologique.
	M ^{me} P. CURIE.....	Physique générale et radioactivité.
	CAULLERY.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés)
	C. CHABRIÉ.....	Chimie appliquée.
	G. URBAIN.....	Chimie minérale.
	EMILE BOREL.....	Calcul des probabilités et phys. mathém.
	MARCHIS.....	Aviation.
	JEAN PERRIN.....	Chimie physique.
	ABRAHAM.....	Physique.
	CARTAN.....	Mécanique rationnelle.
	LAPICQUE.....	Physiologie.
	GENTIL.....	Géographie physique.
	VESSIOT.....	Théorie des groupes et calc. des variat.
	COTTON.....	Physique générale.
	DRACH.....	Application de l'analyse à la géométrie.
<i>Professeurs</i>	C. FABRY.....	Physique.
	CHARLES PÉREZ....	Zoologie.
	LEDUC.....	Physique théorique et phys. céleste.
	LÉON BERTRAND....	Géologie appliquée et géolog. régionale.
	LESPIEAU.....	Théories chimiques.
	RABAUD.....	Biologie expérimentale.
	PORTIER.....	Physiologie comparée.
	DANGEARD.....	Botanique.
	MAURAIN.....	Physique du Globe.
	MONTEL.....	Mathématiques générales.
	WINTREBERT.....	Anatomie et histologie comparées.
	DUBOSQ.....	Biologie maritime.
	BLAISE.....	Chimie organique.
	TIFFENEAU.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	N.....	Mécanique rationnelle.
	HÉROUARD.....	Zoologie.
	RÉMY PERRIER....	Zoologie (Enseignement P. C. N.).
	SAGNAC.....	Physique théorique et physique céleste.
	PÉCHARD.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	AUGER.....	Chimie analytique.
	M. GUICHARD.....	Chimie minérale.
	GUILLET.....	Physique.
	JULIA.....	Mathématiques générales.
	MAUGUIN.....	Minéralogie.
	BLARINGHEM.....	Botanique.
	MICHEL-LÉVY.....	Pétrographie.
<i>Secrétaire</i>	D. TOMBECK.	

A MA FEMME

A LA MÉMOIRE DE MA MÈRE
A MON PÈRE



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MONSIEUR LESPIEAU

Hommage de respectueuse reconnaissance.

RECHERCHES SUR LA PRÉPARATION DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS

Par M. BOURGUEL

SYNTHÈSES AU MOYEN DE L'AMIDURE DE SODIUM

OBJET DU TRAVAIL

Les carbures acétyléniques vrais constituent une classe de carbures particulièrement digne d'intérêt. Les curieuses propriétés de leur hydrogène terminal jointes à celles de la triple liaison, les élèvent au rang des plus féconds instruments de synthèses que connaisse la chimie organique. Instruments d'emploi peu commode en vérité, car leur rareté est un grave défaut qui vient trop souvent réduire à néant les espoirs fondés sur ces propriétés. Aussi, à quelques exceptions près, tenter de prendre un carbure acétylénique vrai comme point de départ d'une synthèse, est une entreprise pénible, voire impossible.

Le but que je me suis proposé est le suivant : obtenir un carbure acétylénique vrai quelconque en quantité suffisante pour qu'il puisse servir de matériel de synthèse.

Les difficultés que rencontre une telle tâche sont de deux ordres différents : difficulté de préparation, difficulté d'obtention des matières premières nécessaires. L'étude des propriétés de l'amidure de sodium m'a permis de réaliser des progrès dans ces deux directions.

INTRODUCTION ET HISTORIQUE

REMARQUES SUR L'INTÉRÊT DES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS

On sait qu'il existe deux sortes de carbures acétyléniques, les carbures dits bisubstitués (ou aussi substitués) de formule générale $R - C \equiv C - R'$ et les carbures acétyléniques vrais de formule $R - C \equiv CH$ qui, à toutes les propriétés des premiers, joignent celles incomparablement plus fécondes de leur hydrogène terminal. C'est ce qui les rend particulièrement intéressants.

Cet hydrogène, remplaçable par des métaux, nous offre toute une série de dérivés métalliques parmi lesquels ceux du sodium et du magnésium s'imposent à l'attention : dérivés sodés de formule $R - C \equiv CNa$ et dérivés magnésiens mixtes $R - C \equiv CMgX$.

Ces deux catégories de dérivés permettent en effet d'obtenir, pour se borner aux fonctions principales :

- des carbures acétyléniques substitués,
- des alcools primaires, secondaires, tertiaires α acétyléniques,
- des aldéhydes et des cétones α -acétyléniques,
- des acides, éthers-sels, nitriles, amides α -acétyléniques.

Tous ces composés peuvent à leur tour en donner d'autres. Il suffit de faire jouer les propriétés de la triple liaison. Et l'on sait combien celle-ci en est riche.

Si, par exemple, on utilise la facilité d'hydratation de la triple liaison, on obtient :

- de nouvelles cétones,
- des alcools primaires, secondaires, tertiaires, des aldéhy-

des, des nitriles, des éthers-sels, des acides, des amides β -cétoniques,

des β -dicétones dont c'est une des rares méthodes de préparation.

Ce n'est pas tout, ce n'est même là que la moitié des composés que peut engendrer un carbure acétylénique vrai.

Il existe, en effet, un catalyseur d'hydrogénation, le palladium colloïdal, dû aux travaux de Paal et de Skita, qui permet de remonter facilement de la fonction acétylénique à la fonction éthylénique.

Salking l'a employé et j'ai pu moi-même vérifier que, par son action, un composé acétylénique était transformé en l'éthylénique correspondant avec un rendement de l'ordre de 80 o/o.

Nous préparerons ainsi des carbures éthyléniques, des alcools, aldéhydes, cétones, acides, nitriles, éthers-sels, amides, α -éthyléniques.

Puis, à partir de ces composés, toute la gamme, si riche, de ceux que l'on peut obtenir en faisant jouer les propriétés de la double liaison.

Etant donnée la facilité avec laquelle la double liaison migre sous l'influence d'un réactif un peu brutal, l'hydrogénation catalytique à froid se trouve être un des meilleurs moyens d'obtenir cette double liaison à une place déterminée.

Il nous est ainsi permis de doubler le champ offert à la synthèse. Ce champ est vaste car on ne connaît que peu de composés éthyléniques de ce genre.

Ce rapide exposé montre donc tout l'intérêt qui s'attache à la production d'un acétylénique vrai quelconque, en quantités telles qu'elles permettent au chimiste de l'employer avec succès comme matière première.

Remarque. — MM. Meunier et Desparmets avaient déjà résolu ce problème dans une certaine mesure; mais, si l'on

excepté le fait que le bromure d'éthylène traité par l'amidure de sodium fournit de l'acétylène, leurs travaux, renfermés dans un pli cacheté, n'avaient pas encore été publiés quand je fis connaître la partie essentielle de mes résultats.

Un mémoire publié il y a quelques mois par MM. Meunier et Desparmets montre que sur divers points ils m'avaient devancé sans que je puisse m'en douter. J'aurai souvent l'occasion de citer ce mémoire par la suite.

Les méthodes de préparation des carbures acétyleniques vrais.

Les carbures acétyléniques vrais ne sont jamais des produits naturels.

Emploi de la potasse. — Le procédé de préparation le plus employé consiste à faire perdre, sous l'influence de la potasse alcoolique, une molécule d'hydracide aux dérivés monohalogénés de carbure éthyléniques, deux molécules aux dérivés dihalogénés de carbures saturés.

Le rendement d'une pareille opération est, dans bien des cas, assez peu satisfaisant. Si la première molécule d'hydracide part aisément, la seconde est beaucoup plus dure à arracher; il faut souvent prolonger la chauffe de longues heures; malgré cela, la réaction est incomplète et les carbures obtenus sont difficilement exempts de l'halogénure primitif. La volatilité de l'alcool ne permet guère de dépasser 120°, température souvent insuffisante dans le cas des chlorures; il faut alors recourir au tube scellé, ce qui constitue une gêne sérieuse.

On utilise aussi la potasse en plaques du commerce; on évite ainsi les réactions secondaires dues à la présence d'éthylate de potasse en équilibre dans la solution alcoolique. Toutefois son action est moins énergique; elle nécessite une

température plus haute qui la fait réserver aux halogénures à point d'ébullition élevé.

En outre la potasse provoque une transposition moléculaire, et cela constitue l'obstacle le plus sérieux à la préparation des acétyléniques vrais : Favorsky a montré que, sous l'influence de la potasse, surtout en solution alcoolique, les carbures acétyléniques vrais étaient transformés en bisubstitués ou en alléniques. La conséquence est que, chaque fois que la migration est possible, l'on obtient un mélange d'isomères, mélange où, trop souvent, la proportion de substitué est grande. Les quelques exemples suivants vont montrer combien ce défaut est grave.

Alors que le point d'ébullition du butine vrai est 8° , que celui du pentine vrai est 40° , on donnait comme température; jusqu'en 1919, respectivement 18° et 48° , car ils n'avaient jamais pu être obtenus exempts d'isomère substitués. L'hexine préparé en utilisant la potasse alcoolique, bout de 80° à 85° ; or l'hexine vrai bout à 72° , l'hexine β , à 84° - 85° . L'octine ainsi préparé ne précipite que faiblement le chlorure cuivreux ammoniacal. Enfin il arrive qu'en série aromatique, seul le bisubstitué se produise.

En résumé, la potasse donne un rendement dépassant rarement 40 à 50 o/o et, de plus, l'on obtient un mélange. On peut, sans doute, en retirer le carbure vrai grâce aux dérivés métalliques, mais le rendement est assez faible et le produit obtenu n'est pas toujours pur.

Les matières que l'on traite par la potasse doivent avoir leurs atomes d'halogènes en 1 ou en 2; elles proviennent :

a) des carbures saturés par chloruration ou bromuration directe. Ces produits sont en général mal définis et, à une exception près, peu employés.

b) des carbures éthyléniques par fixation de deux atomes de brome sur la double liaison. Ces éthyléniques proviennent eux-mêmes de la déshydratation d'alcools primaires. Les alcools secondaires de la forme $R-CHOH-CH^3$ ne

peuvent convenir car leur déshydratation fournit un mélange et par bromuration on a surtout un dérivé 2. 3. bromé de la forme $R' - CHBr - CHBr - CH^3$.

c) des aldéhydes et des méthyl-cétones par l'action de PCl_5 . On obtient ainsi des chlorures tels que $R - CH^2 - CHX^2$, $R - CH = CHX$, $R - CX^2 - CH^3$, $R - CX = CH^2$. C'est de beaucoup la source la plus employée, car aldéhydes et cétones sont souvent des produits naturels.

Toutefois, si les aldéhydes donnent d'assez bons rendements en carbure vrai, il est loin d'en être de même pour les cétones, la proportion de carbure vrai est très faible : elle est négligeable à partir de C^8 (inclus).

d) de la réaction, suivante, proposée par M. Lespieau ⁽¹⁾ : le propylène dibromé 2. 3. réagit sur les magnésiens pour donner des bromures de la forme $R - CH^2 - CBr = CH^2$. Elle est d'un grand secours quand les cétones font défaut ou sont rares.

Emploi du sodium. — Le grave inconvénient que présente la potasse, migration de la triple liaison vers l'intérieur de la molécule, peut être corrigé par une opération supplémentaire dont le principe est dû à Favorsky. Cet auteur a montré que le sodium provoquait une migration en sens inverse de la précédente : il transforme les carbures bisubstitués en carbures vrais.

Favorsky a basé sur cette observation la préparation d'assez nombreux acétyléniques vrais à partir des mélanges que donne la potasse. Malheureusement, l'opération se faisant entre 120° et 150° exige souvent le tube scellé ; on risque l'éclatement par suite du dégagement d'hydrogène ; il faut opérer sur de faibles quantités. Enfin et surtout, une notable fraction de l'acétylénique est hydrogénée et le produit final n'est pas pur. De plus, la migration est lente (de 10 à 20 h.).

(¹) LESPIEAU. *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXIX, p. 528, 1921.

Synthèses à partir de l'acétylène monosodé. — Une élégante méthode de synthèse, due à MM. Lebeau et Picon ⁽¹⁾, a fourni pour la première fois directement des carbures acétyléniques vrais exempts de leurs isomères substitués. C'est elle qui a fixé les points d'ébullition du butine, du pentine, de l'hexine.

MM. Lebeau et Picon font réagir les iodures alcooliques sur de l'acétylène monosodé au sein de l'ammoniac liquide.

Les applications de cette méthode semblent, d'après le travail de M. Picon, se restreindre à la série acyclique. Elle a malheureusement l'inconvénient de nécessiter l'ammoniac liquide, souvent à l'autoclave.

Autres méthodes. — MM. Kunckell et Koritzky ⁽²⁾ ont traité par le sodium des composés de la forme $R-CCl=CHCl$ (noyau aromatique) obtenus par l'action de PCl_5 sur quelques cétones chlorées de la forme $R-CO-CH_2Cl$. Ce procédé est subordonné à la préparation de ces cétones chlorées, préparation qui n'est pas générale.

La décomposition par la chaleur de quelques acides acétyléniques a donné les carbures vrais correspondants; la méthode ne vaut que si l'on a l'acide avant le carbure: à peu d'exceptions près, ce n'est pas le cas.

Pour préparer des carbures vrais exempts d'isomères, M. Lespieau ⁽³⁾ a utilisé le processus suivant: il fixe deux atomes de brome sur la double liaison du bromure $R-CH_2-CBr=CH_2$ dont il a été question plus haut; puis il enlève une molécule d'hydracide par la potasse et obtient $R-CH_2-CBr=CHBr$; enfin, il attaque par la poudre de zinc en présence d'alcool.

Il est malaisé de fixer du brome sur des composés aromatiques sans attaquer aussi le noyau. M. Lespieau ⁽³⁾ a, dans

⁽¹⁾ LEBEAU et PICON. *Comptes rendus*, t. CLVI, p. 1077 (1913); PICON, *Thèse de doctorat*, Paris, 1919.

⁽²⁾ KUNCKELL et KORITZKY. *Ber. d. D. G.*, t. XXXIII, pp. 3261-3264.

⁽³⁾ LESPIEAU. *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 527.

ce cas, eu recours à une autre technique; il traite trois molécules d'un magnésien $C^2H \cdot MgBr$ par une molécule de propylène tribromé $CH^2Br - CBr = CHBr$, et, en une seule opération, obtient le magnésien acétylénique $C^2H^2 - CH^2 - C \equiv CMgBr$.

Il s'en faut, et de beaucoup, que tous les acétyléniques aient été obtenus dans des conditions identiques de commodité. Dans la série acyclique, l'allylene et l'heptine sont obtenus assez largement, le butine, le pentine, l'octine, le nonine, déjà plus difficilement et mélangés de leurs isomeres quand on emploie le procédé à la potasse. En série cyclique, seul le phénylacétylène était d'un abord commode : tous les autres n'ont été préparés qu'une seule fois et en petites quantités seulement. Il est à remarquer, d'ailleurs, qu'avant le phénylpropine de M. Lespieau (1920), les seuls carbures vrais obtenus étaient ceux dont la triple liaison ne pouvaient pas migrer.

Somme toute, la méthode à la potasse, corrigée ensuite par l'emploi du sodium suivant Favorsky, est le procédé le plus général pour la préparation des carbures acétyléniques vrais. Cela tient à ce que les matieres premières nécessaires se sont trouvées les plus nombreuses.

Ce mémoire est divisé en deux parties :

Dans la première, on trouvera groupés, sans aucun détail expérimental, l'ensemble des résultats auxquels je suis parvenu.

Dans la deuxième on trouvera le développement de chacun des points énoncés dans la première : description des expériences réalisées, leur interprétation et leur application pratique à la préparation des carbures acétyléniques.

EXPOSÉ DES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'EMPLOI DE L'AMIDURE DE SODIUM

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE DE L'ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES DÉRIVÉS 1 ET 2 HALOGÉNÉS DES CARBURES SATURÉS OU ETHYLÉNIQUES.

Il résultera de cette étude que *l'amidure de sodium peut, en une seule réaction, remplacer à la fois la potasse et le sodium, et qu'il donne les carbures acétyléniques vrais* avec les avantages suivants :

- 1° Réaction rapide et complète;
- 2° Rendements souvent très améliorés;
- 3° Obtention directe d'acétyléniques vrais purs, parfaitement exempts de l'isomère bisubstitué.

On sait que l'amidure de sodium, introduit en chimie organique par M. Haller principalement, est proche parent du sodium qu'il peut remplacer dans beaucoup de réactions. En particulier, en ce qui concerne les carbures acétyléniques vrais, M. Picon a montré ⁽¹⁾ que, à 80°, en suspension dans la benzine, l'amidure peut soder certains carbures vrais; que, au sein de l'ammoniac liquide, on obtient dans tous les cas, le dérivé sodé avec formation d'ammoniac. On savait, d'autre

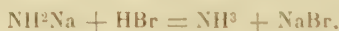
(1) PICON, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. XXIX, p. 709.

part, que l'amidure de sodium peut réagir comme la potasse. En 1907, MM. Meunier et Desparmets ⁽¹⁾ avaient montré que si l'on fait tomber du bromure d'éthylène sur de l'amidure pulvérisé chauffé au bain-marie, il y avait enlèvement de deux molécules d'acide bromhydrique, formation d'ammoniac et d'acétylène.

Plus tard, M. Chablay ⁽²⁾ avait proposé l'action de l'amidure au sein de l'ammoniac liquide sur les dérivés monohalogénés des carbures saturés comme mode de synthèse de carbures éthyléniques.

Il était, dans ces conditions, permis de supposer : 1° que l'action de l'amidure sur le bromure d'éthylène pourrait être étendue à la préparation d'autres acétyléniques ; 2° que ce réactif n'aurait pas l'influence néfaste de la potasse. C'est ce qui s'est réalisé.

L'amidure de sodium enlève régulièrement et facilement les molécules d'hydracides avec dégagement d'ammoniac ⁽³⁾.



Un an après la publication de mes premiers résultats, MM. Meunier et Desparmets montrèrent en ouvrant leur pli cacheté ⁽⁴⁾ qu'ils utilisaient l'amidure de sodium dès 1910. Ils avaient préparé, avec ce réactif : l'heptène, le nonène, le undécène, à partir des chlorures dérivés de l'énanthol, de la méthyl-heptylcétone, de la méthyl-nonylcétone et, sur ces trois exemples, ils avaient observé un certain nombre de résultats, mentionnés dans ce chapitre, dont j'ai établi la généralité.

L'opération se réalise avec de l'amidure pulvérisé en suspension dans un solvant, à des températures variant de 110°

(1) MEUNIER et DESPARMETS, *Bull. Soc. Chim.*, 1907, t. I, p. 342.

(2) CHABLAY, *Thèse de doctorat*, Paris, 1913.

(3) BOURGUEL, *Comptes rendus*, mars 1923, t. CLXXVI, p. 751.

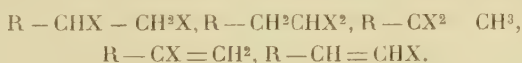
(4) Séance de la Société Chimique du 22 février 1924. *Bull. Soc. Chim.*, 1924, t. XXXV, p. 481.

à 160°. Si l'on part d'un dérivé dihalogéné la première molécule d'hydracide s'enlève très facilement, à froid même, quand il s'agit d'acide bromhydrique ; la seconde se laisse arracher plus difficilement. La réaction totale est naturellement d'autant plus rapide que la température est plus élevée. A 130°, il faut quelques heures, à 160° elle est intégralement terminée un quart d'heure après la dernière addition d'halogénure.

Les carbures obtenus sont très purs ; en particulier, on ne peut souvent y déceler de traces d'halogène : cela explique qu'ils se conservent sans polymérisation et sans jaunissement pendant des mois.

Le rendement du traitement par l'amidure varie de 50 à 85 o/o. — Il est presque toujours supérieur à 60 o/o ; il est d'autant meilleur, semble-t il, que le poids moléculaire du carbure est plus grand et que la température de la réaction est plus élevée (jusqu'à 160°).

Pour montrer que toutes les matières premières qui servent avec la potasse peuvent être employées avec l'amidure, j'ai opéré sur les types suivants de chlorures et de bromures :



Ces expériences permettent de faire les deux constatations importantes suivantes :

1° *Quel que soit l'halogénure traité, l'amidure de sodium ne donne que le carbure acétylénique vrai ;*

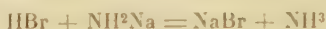
2° *Ce carbure n'est jamais à l'état libre à la fin de la réaction ; il est engagé dans une combinaison solide* (1).

Cette deuxième constatation permet de s'assurer facilement de la rigueur de la première affirmation. Un chapitre spécial sera consacré à cette « combinaison solide ».

(1) Au début de mes recherches, j'ai cru quelque temps que cela n'était pas toujours exact. Une altération superficielle de l'amidure employé en était la cause.

La destruction par l'eau de cette « combinaison solide » donne le carbure vrai pur.

Dans certains cas, la réaction



n'est pas seule à se produire ; elle est accompagnée d'une réaction parasite encore inexpliquée ; je veux seulement ici indiquer comment on peut en annuler les effets.

Réaction parasite. — Quand on fait réagir l'amidure de sodium sur un dibromure de la forme $\text{R}-\text{CHBr}-\text{CHBr}-\text{R}'$, il se forme outre l'acétylénique $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$, le carbure éthylénique :



L'amidure de sodium réagit d'une part comme la potasse, d'autre part comme du sodium ou de la poudre de zinc ⁽¹⁾.

Si l'on ne prend aucune précaution, l'acétylénique est souillé d'éthylénique impossible à séparer par distillation. Pour éviter cet écueil il y a deux solutions : 1^o la « combinaison solide » permet, on le verra, d'isoler le carbure vrai pur ; le rendement est simplement diminué. 2^o On peut aussi enlever un premier HBr par la potasse, puis traiter par l'amidure l'éthylénique monobromé ainsi obtenu. L'expérience montre alors que le carbure parasite ne se forme plus et que, malgré cette complication, le rendement total est bien supérieur.

(1) Il est bien entendu qu'il s'agit d'amidure rigoureusement exempt de sodium. Deux hypothèses sont plausibles : action de l'amidure ou action du dérivé sodé. Je réserve pour le moment l'étude du mécanisme de cette réaction.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA « COMBINAISON SOLIDE »

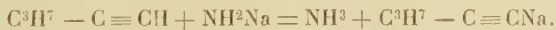
J'ai dit plus haut que l'acétylénique était engagé dans une combinaison solide à la fin de la réaction. *Cette combinaison solide n'est pas le dérivé sodé du carbure.* Nous allons voir en effet qu'elle s'en distingue nettement.

a) *Action de l'amidure de sodium sur les carbures acétyléniques vrais libres. Formation du dérivé sodé.*

M. Picon avait constaté que : 1° à froid, dans l'éther anhydre, les carbures acétyléniques vrais ne réagissaient pas sur l'amidure de sodium, que 2° : à 80° quelques-uns seulement donnaient le dérivé sodé.

Ces résultats doivent être retouchés. J'ai en effet constaté, après quelques tâtonnements dus à l'altération de l'amidure, que *l'amidure de sodium donne, aussi bien à froid qu'à chaud, le dérivé sodé de tous les carbures acétyléniques vrais.* Il se dégage de l'ammoniac.

C'est donc *l'amidure de sodium qu'il convient de prendre pour soder ces carbures* (1).



Il présente, en effet, sur le sodium les avantages suivants :

- 1° La réaction est instantanée à froid et complète ;
- 2° Il n'y a pas hydrogénation d'une partie du carbure.

J'ai effectué trois séries d'expériences pour montrer qu'il s'agissait bien du dérivé sodé :

(1) Ce résultat est annoncé par MM. MEUNIER et DESPARMETS dans leur pli cacheté. Dès 1910 ces savants préparaient par l'amidure les dérivés sodés de l'heptine, du nonine, de l'undécine.

1^o La mesure du dégagement d'ammoniac ;

2^o L'action du gaz carbonique ;

3^o L'action du sulfate diméthylque.

b) *Etude de la « combinaison solide ».*

Les trois séries d'expériences précédentes ont été effectuées sur le produit brut du traitement d'un halogénure par l'amidure avant l'action de l'eau acidulée ; elles ont montré que :

1^o Il y a en effet du dérivé sodé dans cette « combinaison solide » ;

2^o Qu'il y existe en outre un produit solide qui :

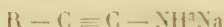
a) est détruit par l'eau en donnant le carbure ;

b) absorbe le gaz carbonique sans donner l'acide correspondant ;

c) contient de l'ammoniac ;

d) ne réagit pas comme un dérivé sodé sur le sulfate diméthylque.

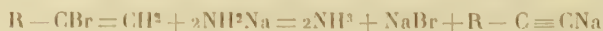
Nous verrons qu'une formule de la forme



répond assez bien à ces propriétés. Il s'agirait d'un dérivé sodammonié.

L'acétylénique vrai « naissant » ne réagit donc pas sur l'amidure de sodium comme le carbure libre.

La combinaison qui retient l'acétylénique est un mélange de dérivé sodé et sodammonié. Je la désignerai sous le nom de « combinaison solide ». Les deux équations suivantes traduiront donc l'action de l'amidure sur un halogénure



et



un monobromure nécessite donc deux molécules d'amidure, un dibromure en exige trois.

La proportion de dérivé sodé est variable : petite quand le

carbure est à faible poids moléculaire (25 o/o dans le cas du pentine) grande au contraire pour certaines molécules lourdes (75 o/o dans le cas du cyclohexylpropine).

Conséquence. — Il semblerait à *priori* que la réaction doive s'effectuer en deux temps : départ d'hydracide et formation du carbure, puis action de ce carbure sur l'amidure en excès. Mais alors il devrait se faire uniquement le dérivé sodé. D'autre part, l'observation directe dans le cas de carbures très volatils n'indique pas la présence de carbure libre, je suis donc porté à croire que c'est *lors du bouleversement de la molécule causé par l'arrachement de la dernière molécule d'hydracide, que se fait ce dérivé sodammonié.*

CHAPITRE III

ÉTUDE DES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES SOUS L'INFLUENCE DE L'AMIDURE DE SODIUM

Le fait que l'amidure de sodium ne donne jamais de bisubstitué, même avec les dérivés chlorés des cétones ⁽¹⁾, conduit immédiatement à penser que, à l'instar du sodium, il est capable, lui aussi, de provoquer la migration de Favorsky.

En effet : *les carbures β acétylénique $R-C\equiv C-CH^3$, γ acétyléniques $R-C=C-C^2H_5$ sont transformés en carbures vrais par l'amidure de sodium*, il y a dégagement d'ammoniac : *il se fait le dérivé sodé* ⁽²⁾.

Cette réaction peut servir à préparer des carbures acétyléniques vrais; je l'emploierai abondamment au chapitre IV.

L'amidure présente sur le sodium les avantages suivants :

1^o Il n'hydrogène pas une fraction du carbure mis en œuvre.

2^o Il agit plus rapidement.

L'opération se fait comme la précédente avec de l'amidure en suspension dans un solvant. Elle a, quelquefois, déjà lieu à 110°; il convient plutôt d'opérer vers 150-160°. Sa vitesse est assez variable, mais toujours beaucoup plus grande pour les β que pour les γ acétyléniques. La transposition n'a pas toujours été obtenue intégralement, mais la technique opéra-

(1) Ces dérivés sont des mélanges (Chapitre VI).

(2) Cette transposition moléculaire est déjà annoncée dans le pli cacheté de MM. Meunier et Desparmets, en l'appuyant d'un exemple : la transformation en nonine vrai, par l'amidure, du mélange de nonines provenant du traitement par la potasse des chlorures dérivés de la méthyl-heptylcétone. Je dois dire d'ailleurs que le point d'ébullition indiqué : 157-160° n'est pas celui du nonine vrai : 149° mais bien celui du nonine substitué : 159°.

toire permet de séparer aisément les isomères. Le rendement atteint et dépasse 80 o/o.

Une conséquence importante de cette propriété est la suivante : on peut, *en une seule opération, traiter par l'amidure de sodium des dérivés halogénés qu'il est interdit d'employer avec la potasse*. Alors qu'avec ce dernier réactif, on est obligé de se borner aux dérivés 1 et 2 halogénés, que déjà, avec les dérivés 2, la proportion de carbure vrai est très faible, j'ai pu employer des dérivés 2, 3, 4 halogénés. Ainsi, les composés tels que : $R - CHX - CHX - CH^3$, $R - CX^2 - C^2H^5$, $R - CX^2 - C^3H^7$, $R - CX = CH - CH^3$, $R - CX = CH - C^2H^5$ m'ont tous donné du carbure vrai.

Il se forme aussi du carbure substitué, surtout dans le cas des composés 4 halogénés ; je montrerai qu'il est aisé de les avoir purs et séparés sans opération supplémentaire.

Le fait que ce substitué peut être saisi, montre que l'opération se fait en deux temps.

L'amidure de sodium permet donc d'élargir le champ des matières premières. Nous avons vu que les aldéhydes, les cétones en $-CO - CH^3$, les alcools primaires fournissent la plus grosse partie des matériaux à traiter par la potasse ; l'amidure de sodium me permet d'ajouter les cétones en $-CO - C^2H^5$, $-CO - C^3H^7$, les alcools secondaires en $-CHOH - CH^3$, $-CHOH - C^2H^5$.

CHAPITRE IV

PROCÉDÉ DE RÉCURRENCE POUR LA PRÉPARATION DES ACÉTYLÉNIQUES

Malgré cette plus grande latitude dans le choix des matières, il se trouve des régions de la chimie où tout fait défaut. C'est ainsi qu'en série cyclique, à trois exceptions près, les seuls acétyléniques vrais connus étaient la triple liaison soudée au noyau.

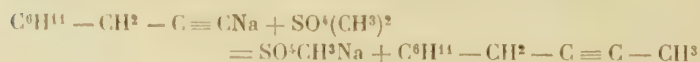
Pour permettre de combler les lacunes, le cas échéant, la méthode suivante conviendra. Elle *permettra, à partir d'un carbure acétylénique vrai, de préparer de proche en proche ses homologues supérieurs.*

Le passage du terme $R-C \equiv CH$ au terme $R-CH^2-C \equiv CH$ se fera aisément de la façon suivante : nous méthylérons d'abord le carbure $R-C \equiv CH$, opération qui nous donnera $R-C \equiv C-CH^3$; il ne restera plus ensuite qu'à faire migrer la triple liaison pour obtenir $R-CH^2-C \equiv CH$.

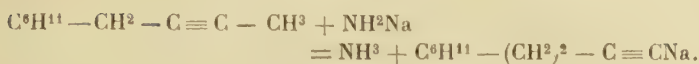
On sait que l'on pourrait produire la méthylation par l'action de l'iodure de méthyle sur le dérivé sodé ; il faut pour cela opérer aux environs de $+130^\circ$, l'iodure de méthyle exige alors le tube scellé. J'ai eu recours au sulfate diméthylque. Ce réactif agit à la température du laboratoire sur le dérivé sodé. Le rendement de cette première phase de l'opération est excellent : 80 o/o et même plus.

On a vu que l'amidure rend aisée la deuxième phase avec un rendement égal ou supérieur, lui aussi, à 80 o/o.

Au total, le passage d'un acétylénique à son homologue supérieur se traduit par les deux équations suivantes :



et



De C_n on est ainsi passé à C_{n+1} , de C_{n+1} à C_{n+2} , etc.

Les quantités de carbures décroissent évidemment en progression géométrique, ce qui limite le nombre des étapes possibles. Toutefois les bons rendements obtenus, jusqu'ici, éloignent suffisamment la limite pour que la méthode de récurrence rende de précieux services. C'est ainsi que, parti de 500 g. de cyclohexylpropine vrai, il me restait encore, au bout de trois étapes, 200 g. de cyclohexylhexine pour continuer à avancer dans la série des carbures.

Ce procédé n'aura évidemment de valeur pratique que dans les cas où le carbure servant de point de départ sera d'accès facile. Je viens de montrer que l'on peut, heureusement, aller le chercher assez loin.

CHAPITRE V

QUELQUES REMARQUES SUR LES MATIÈRES PREMIÈRES TRAITÉES AU COURS DE CE TRAVAIL

J'ai été amené à utiliser dans les trois premiers chapitres, un assez grand nombre de dérivés halogénés de carbures saturés ou éthyléniques. Beaucoup sont connus; de ceux-là, je ne parlerai pas. D'autres n'avaient été obtenus qu'impurs, ou ne l'avaient pas été du tout; je préciserai leur point d'ébullition et leurs constantes.

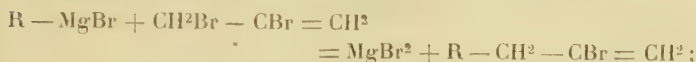
Désireux de partir de composés bien définis, je fus amené à étudier: d'une part l'action de PCl_5 sur les cétones, d'autre part l'action des magnésiens sur le propylène dibromé-2.3.

Action de PCl_5 sur les cétones (1). Elle m'a paru plus complexe qu'on ne le dit couramment. En particulier, j'ai pu établir que le *monochlorure éthylénique dérive d'une cétone* $\text{R} - \text{CO} - \text{CH}_3$ *est en grande partie le composé* $\text{R} - \text{CH} = \text{CCl} - \text{CH}_3$ *et que le dichlorure* $\text{R} - \text{CCl}_2 - \text{CH}_3$ *contient en outre un composé* $\text{R} - \text{CHCl} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$. On voit tout de suite pourquoi la potasse réagit si mal; il faut le pouvoir d'isomérisation de l'amidure de sodium pour obtenir l'acétylénique vrai. Cette remarque m'incita justement à étudier les transpositions sous l'influence de l'amidure.

Action des magnésiens sur le propylène dibromé-2.3.

(1) Cette étude est parue au *Bulletin de la Société Chimique*, déc., 1924, t. XXXV, p. 1.629; un résumé aux *Comptes rendus*, t. CLXXVIII, p. 1.557. Je ne parlerai ici que de ce qui intéresse l'action de l'amidure de sodium.

Le propylène dibromé ne réagit pas sur les magnésiens uniquement suivant l'équation



des réactions secondaires donnent des produits qui diminuent beaucoup le rendement, et l'extraction du composé intéressant $\text{R} - \text{CH}^2 - \text{CBr} = \text{CH}^2$ devient souvent très pénible. C'est ainsi que, dans le cas du bromure de cyclohexylmagnésium, elle est presque impossible.

M. Lespieau ⁽¹⁾ avait déjà montré que, parmi ces réactions secondaires, se trouvait la fixation du magnésien sur la double liaison du propylène dibromé 2. 3. Je m'aperçus, en outre, qu'à ce réactif, deux atomes de brome étaient arrachés suivant l'équation :



Une très légère modification de la technique destinée à éviter ces réactions parasites, me permit alors de rendre très aisée la séparation des composés $\text{R} - \text{CH}^2 - \text{CBr} = \text{CH}^2$. Les rendements sont doublés ou triplés.

Les magnésiens sont des composés courants, le propylène dibromé d'une préparation facile et d'excellent rapport à partir du bromure d'allyle, produit commercial. On a ainsi un *procédé très général pour souder la chaîne* $-\text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$ *à un radical quelconque* ⁽²⁾. *La méthode de récurrence permet ensuite d'allonger la chaîne aussi loin qu'on le désire.*

(1) LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, t. XXIX, p. 533.

(2) Les magnésiens acétyléniques ne réagissent pas sur le propylène dibromé 2. 3

CHAPITRE VI

LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES PRÉPARÉS, QUELQUES ACIDES ACÉTYLÉNIQUES

J'ai été amené, au cours de ces recherches, à préparer a titre d'exemples, un certain nombre de carbures acétyléniques vrais. Ils auront presque tous été obtenus de plusieurs façons : par des méthodes différentes, à partir de matériaux différents, dans des conditions différentes. Par exemple, l'octine a été obtenu à partir de l'alcool octylique secondaire suivant deux processus, à partir du propylène dibromé 2.3. et du bromure d'amyle, et à partir de l'heptine par récurrence.

J'indiquerai au chapitre VI de la partie expérimentale, pour chaque carbure, la méthode, le point de départ, les conditions qui me paraissent conduire au meilleur résultat : ce sera la conclusion pratique.

Voici les carbures vrais préparés :

Carbures préparés	Point d'ébull.	Point de départ	Rendements pour cent.
Le pentine vrai $C^3H^7 - C \equiv CH$.	40°	$\left\{ \begin{array}{l} C^2H^5 - CH = CCl - CH^3 \\ C^2H^5 - CH^2 - CCl^2 - CH^3 \\ C^2H^5 - CH^2CBr = CH^2 \\ C^2H^5 - CCl = CH - CH^3 \\ C^2H^5 - CCl^2 - C^2H^5 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 60 \\ 40 \\ 55 \\ 30 \end{array} \right\}$
L'hexine vrai $C^4H^9 - C \equiv CH$	71-72°	$C^4H^9 - CBr = CH^2$	55
L'heptène vrai $C^5H^{11} - C \equiv CH$	100°	$\left\{ \begin{array}{l} C^6H^{13} - CHCl^2 \\ C^3H^7 - CCl = CH - C^2H^5 \end{array} \right.$	60
L'octène vrai $C^6H^{13} - C \equiv CH$	126°	$\left\{ \begin{array}{l} C^5H^{11} - CHBr - CHBr - CH^3 \\ C^5H^{11} - CBr = CH - CH^3 \\ C^6H^{13} - CBr = CH^2 \\ C^6H^{13} - C \equiv C - CH^3 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 25 \\ 55 \\ 75 \\ 80 \end{array} \right.$
Le nonène vrai $C^7H^{15} - C \equiv CH$	149° (151° corr.)	$C^6H^{13} - C \equiv C - CH^3$	80
Le phénylacétylène $C^6H^5 - C \equiv CH$	142-143° corr.	$\left\{ \begin{array}{l} C^6H^5 - CBr = CH^2 \\ C^6H^5 - CHBr - CH^2Br \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 75 \\ 40 \end{array} \right.$
Le phénylpropène vrai $C^6H^5 - CH^2 - C \equiv CH$	67° s. 15 mm.	$C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$	75
Le cyclohexylpropène vrai $C^6H^{11} - CH^2 - C \equiv CH$	55° s. 17 mm.	$C^6H^{11} - CH^2 - CBr = CH^2$	87
Le cyclohexylbutène vrai $C^6H^{11} - (CH^2)^2 - C \equiv CH$	70° s. 17 mm.	$C^6H^{11} - CH^2 - C \equiv C - CH^3$	80
Le cyclohexylpentène vrai $C^6H^{11} - (CH^2)^3 - C \equiv CH$	84° s. 16 mm.	$C^6H^{11} - (CH^2)^2 - C \equiv C - CH^3$	90
Le cyclohexylhexène vrai $C^6H^{11} - (CH^2)^4 - C \equiv CH$	101° s. 17 mm.	$C^6H^{11} - (CH^2)^3 - C \equiv C - CH^3$	80

En outre, l'application de la méthode de récurrence m'a conduit à préparer par le sulfate diméthylque les quelques carbures bisubstitués qui suivent.

		Eb.
L'hexine β	$C^2H^7-C\equiv C-CH^3$	84-85°
L'octine β	$C^2H^{11}-C\equiv C-CH^3$	135,5-137°
Le nonine β	$C^2H^{13}-C\equiv C-CH^3$	159° (161° corr.)
Le cyclohexylbutine β	$C^6H^{11}-CH^2-C\equiv C-CH^3$	79° s. 17 mm.
Le cyclohexylpentine β	$C^6H^{11}-(CH^2)^2-C\equiv C-CH^3$	93-93°5 s. 17 mm.
Le cyclohexylhexine β	$C^6H^{11}-(CH^2)^3-C\equiv C-CH^3$	109-110° s. 17 mm.

les cinq derniers ont été obtenus avec des rendements de 80 o/o environ.

L'étude des transpositions moléculaires m'a donné deux acétyléniques γ purs :

L'heptine γ	$C^2H^7-C\equiv C-CH^5$	Eb. = 106-107°
L'octine γ	$C^2H^9-C\equiv C-CH^5$	Eb. = 131-131°5

L'étude de l'action de PCl^5 sur les cétones m'a donné, en outre, un carbure éthylénique non obtenu jusqu'ici :

L'heptylène γ	$C^2H^7-CH=CH-C^2H^5$	Eb. = 97-98°
----------------------	-----------------------	--------------

J'ai préparé quelques acides acétyléniques par fixation de gaz carbonique sur les dérivés sodés. La technique employée permet de se rendre compte que l'absorption est terminée en très peu de temps.

Voici les acides nouveaux :

Le cyclohexylbutinoïque.	$C^6H^{11}-CH^2-C\equiv C-CO^2H$	F = 69-71°
Le cyclohexylpentinoïque	$C^6H^{11}-(CH^2)^2-C\equiv C-CO^2H$	F = 37,5-39°
Le cyclohexylhexinoïque.	$C^6H^{11}-(CH^2)^3-C\equiv C-CO^2H$	F = 30° envir.
Le cyclohexylheptinoïque	$C^6H^{11}-(CH^2)^4-C\equiv C-CO^2H$	F = 40-41°

Remarque. — Je ne voudrais pas que, de cet exposé, se dégageât l'impression que les carbures acétyléniques vrais deviennent très faciles à obtenir. S'il y a progrès, la préparation de l'un d'eux n'en reste pas moins le résultat d'une longue suite de manipulations.

Désireux surtout d'étudier les méthodes de préparations, je n'ai préparé que peu de corps nouveaux ; je compte maintenant faire l'application dans diverses séries, principalement en chimie aromatique, des procédés que j'ai mis au point.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES DÉRIVÉS 1 ET 2 HALOGÉNÉS DES CARBURES SATURÉS ET ÉTHYLÉNI- QUES.

L'amidure de sodium.

L'amidure de sodium est d'un emploi commode. Il y a toutefois lieu de prendre quelques précautions, tant dans sa préparation que dans sa conservation. Il importe, en effet, de n'utiliser pour la préparation des carbures acétyléniques vrais que de l'amidure exempt de soude.

L'industrie fournit facilement un tel produit et, dans la plupart de mes expériences, j'ai utilisé un amidure commercial conservé sous l'huile de vaseline. Son action a toujours été très régulière.

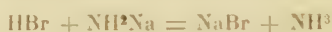
On peut cependant être amené à préparer soi-même de l'amidure ; le procédé qui convient le mieux consiste à faire agir le gaz ammoniac sec sur du sodium porté à 400°, suivant la technique décrite par M. Haller. Il y a lieu de pousser l'action de l'ammoniac jusqu'à disparition totale du sodium, ce métal se dissout en effet dans l'amidure qu'il colore en bleu.

On peut aussi utiliser la décomposition du sodammonium obtenu dans l'ammoniac liquide ; toutefois l'amidure que j'ai ainsi préparé contenait toujours du sodium en excès ; de plus, ce procédé nécessite un outillage assez compliqué.

L'amidure conservé à sec, même en flacons bien bouchés, s'altère rapidement. L'air humide le transforme petit à petit en soude et, comme il est poreux, l'altération est profonde. Il se forme en outre, suivant M. Haller, de l'azoture de sodium pouvant provoquer des explosions graves. J'ai constaté aussi que l'attaque d'un amidure altéré par l'acide chlorhydrique étendu, dégage des quantités importantes d'un mélange de bioxyde et de peroxyde d'azote.

En ce qui regarde la préparation des acétyléniques vrais, le fait le plus grave est la présence de soude. Au début de mes recherches, j'ai obtenu des résultats contradictoires dus à cette présence.

Tandis que l'amidure enlève aux dérivés halogénés des molécules d'hydracide pour donner de l'ammoniac



la soude agit aussi de son côté suivant l'équation



il se forme de l'eau qui régénère une quantité de soude égale à celle dont elle provient :



et le cycle recommence.

Si la quantité de soude était un peu importante, ou si l'amidure avait été broyé à l'air humide, il se forme de cette façon à la surface des grains d'amidure, une croûte de soude qui les enrobe, et arrête leur action ; c'est elle qui agit et qui impose à la réaction son allure. Il se dégage bien de l'ammoniac, mais c'est par l'intermédiaire de la soude que l'amidure paraît agir. Les exemples qui suivent montreront la réalité de cette hypothèse qui explique bien des succès et des résultats surprenants.

L'amidure broyé à l'air humide refuse de soder les carbures vrais, même à 100°. On comprend alors pourquoi, lors de mes premières recherches, j'ai pu annoncer que l'acétylénique

que vrai était quelquefois libre à la fin de la réaction ⁽¹⁾. Depuis, j'ai constaté que l'amidure non altéré superficiellement soude ces carbures à froid.

Il m'est même arrivé de n'obtenir que le carbure bisubstitué $C^6H^5 - C \equiv C - CH^3$ en traitant le bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr \equiv CH^2$ par un amidure altéré superficiellement ⁽²⁾. Ces résultats, en contradiction avec ce que j'ai observé depuis, montrent bien que l'amidure avait agi par soude interposée.

Il y aura donc lieu de n'employer que de l'amidure pur, conservé dès sa préparation, sous un solvant organique ne dissolvant pas l'eau. Le toluène ou le xylène peuvent convenir, l'huile de vaseline paraît bien préférable.

L'amidure doit être finement pulvérisé avant emploi. Il est indispensable de ne le broyer que sous un solvant organique, de préférence l'huile de vaseline qui protège parfaitement contre l'humidité. L'éther anhydre qui serait commode à cause de sa volatilité, est à rejeter car le froid produit par son évaporation condense la vapeur d'eau atmosphérique.

La solution parfaite est le broyage en vase clos, dans un broyeur à boulets, en présence d'huile de vaseline. On obtient ainsi une émulsion très fine que l'on peut conserver une année et plus, sans altération. Je broie en général un kg. d'amidure dans un kg. d'huile; pour l'emploi ultérieur, il suffit, après homogénéisation de la suspension, d'en prélever un poids double de la quantité d'amidure nécessaire. En général, la présence d'huile de vaseline ne constitue pas une gêne; on peut d'ailleurs facilement l'éliminer par 2 ou 3 lavages à l'éther anhydre suivis de décantations, ces lavages ne devant être effectués qu'au moment de l'emploi.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CLXXVI, p. 751.

⁽²⁾ Si l'on traite par la soude le bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr \equiv CH^2$ on n'obtient que le phénylpropine substitué. LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 532.

Marche d'une opération.

L'appareil employé est toujours le même : un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet est porté à la température voulue par un bain de paraffine. Le réfrigérant est muni à sa partie supérieure d'un tube qui conduit le dégagement gazeux, d'abord dans un ballon refroidi à -15° s'il y a lieu, puis dans l'eau, pour dosage de l'ammoniac dégagé; le ballon refroidi sert à recueillir les portions volatiles entraînées par cet ammoniac.

Il faut théoriquement trois molécules d'amidure par molécule de dérivé dihalogéné, deux molécules par molécule de dérivé monohalogéné; on prendra pratiquement un léger excès (20 o o). Cet amidure est mis en suspension dans le ballon au sein d'un liquide convenablement choisi (3 à 500 cm³ par molécule de composé).

On porte le bain de paraffine à la plus haute température possible sans toutefois faire bouillir le solvant, ni dépasser $150-160^{\circ}$; puis on fait tomber, goutte à goutte, l'halogénure. Le dégagement d'ammoniac commence presque aussitôt; on règle le débit du robinet de telle façon que la réaction ne s'emballe pas et de temps en temps on agite pour homogénéiser le contenu du ballon.

La réaction est terminée quand le dégagement d'ammoniac est devenu très lent. A 110° , elle n'est complète qu'au bout de 20 heures; à 130° , il ne faut déjà plus que 3 à 4 heures; à $150-160^{\circ}$, elle est terminée un quart d'heure après l'adjonction de la dernière goutte. C'est à cette température que l'on opérera, chaque fois que cela sera possible.

A la fin de la réaction, le ballon contient :

- 1^o Le solvant tenant en dissolution des produits parasites tels que : le carbure bisubstitué, s'il s'en forme, un carbure éthylénique dans le cas des dibromures;
- 2^o L'amidure en excès et l'halogénure de sodium;

3° L'acétylénique vrai engagé dans la combinaison solide. Deux cas sont à considérer ;

a) Le milieu de la réaction est plus volatil que le carbure acétylénique formé.

On jette alors le contenu du ballon sur de la glace pilée ; l'excès d'amidure est détruit et le carbure libéré ; on acidule à l'acide chlorhydrique, décante, sèche et rectifie soigneusement. Il passe d'abord toute la masse du solvant, puis le carbure cherché ; si l'on ne veut pas perdre une portion importante de ce dernier, il faut au préalable le débarrasser de l'huile de vaseline.

Il est évident que ce procédé ne permet pas de séparer le carbure vrai des produits parasites de même point d'ébullition, et surtout qu'il ne permet pas d'affirmer que ce carbure vrai est pur et exempt de l'isomère bisubstitué. Dans le but de m'assurer de l'absence de ce dernier composé et de l'isoler, le cas échéant, j'ai été amené à me placer dans le deuxième cas (b) et à employer la technique que je vais décrire et que je recommande :

b) Le milieu de la réaction est moins volatil que l'acétylénique formé.

La réaction terminée, on remplace le réfrigérant ascendant par une colonne à distiller et on recueille, soit à la pression atmosphérique, soit dans le vide, tout ce qui passe avant le solvant, puis une fraction de ce dernier.

La rectification de ces produits de tête démontre :

1° Qu'il ne passe jamais de carbure acétylénique vrai ; celui-ci se trouve donc engagé dans ce que j'ai désigné plus haut sous le nom de « combinaison solide » ;

2° Que dans aucun des cas cités au premier chapitre (dérivés halogénés 1 et 2), il n'y a de carbure bisubstitué ;

3° Que, dans les exemples du troisième chapitre, il reste un peu de bisubstitué (dérivés halogénés 2, 3, 4), surtout quand les halogènes sont en 4 ;

4° Que dans le cas de certains dibromures, il se forme un carbure éthylénique.

On opère ensuite comme dans le cas précédent. On jette sur la glace pilée, acidulée, décante, sèche et rectifie.

La distillation donne alors :

1° Le carbure vrai, pur, puisque la distillation préalable a tout éliminé ; comme il passe en tête, il est plus facile à isoler et le rendement est meilleur ;

2° Le solvant et des traces d'halogénure.

Choix du milieu de la réaction. Le choix du milieu est déterminé par de multiples conditions :

a) Le solvant doit être facilement séparable du carbure formé ;

b) Il est bon de pouvoir élever la température jusqu'à 150°-160° ; la réaction est alors beaucoup plus rapide et le rendement est meilleur ;

c) Le solvant doit bouillir plus haut que l'acétylénique.

Le commerce ne fournit guère que le toluène et le xylène. J'ai peu utilisé le toluène : les réactions y sont trop lentes ; le xylène est déjà beaucoup plus commode. Le pseudo-cumène et le cymène sont d'un prix trop élevé pour être d'un emploi courant ⁽¹⁾.

La meilleure solution m'a été fournie par la distillation d'un pétrole commercial. Il n'est pas nécessaire, en effet, que le milieu de la réaction soit un composé défini, ni qu'il distille à point fixe : il suffit que son front de distillation soit supérieur de 25 à 30° environ au point d'ébullition du carbure cherché. La rectification d'un pétrole m'a fourni toute une gamme de solvants dont les points d'ébullition s'échelonnaient de 150° à 300°. J'ai utilisé 4 fractions que je désignerai par les lettres A, B, C, D : fraction A = 150°-180° ; fraction B = 180°-220° ; fraction C = 220°-250° ; ou 105°-125°

(1) Le cumol commercial contient un pseudo-cumène très impur, mais il réagit violemment sur l'amidure de sodium (phénol?).

sous 14 mm., fraction D $\equiv$ 125°-140°, sous 14 mm. L'expérience a montré que ces 4 fractions étaient d'un emploi très commode et qu'elles convenaient à tous les cas.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE $C^3H^7 - CBr \equiv CH^2$

LE PENTINE $C^3H^7 - C \equiv CH$

Le bromure $C^3H^7 - CBr \equiv CH^2$ provenait de l'action du propylène dibromé 2. 3 sur le bromure d'éthyl-magnésium ; il bout à 108°. Quelques pages sont réservées à la fin de ce travail à la préparation des composés de ce genre.

Sur 70 g. d'amidure (théorie 52 g.) en suspension dans 300 cm³ de xylène à 120°, on fait tomber par petites portions 100 g. du bromure. Les produits formés étant volatils, un mélange réfrigérant est placé sur le trajet de l'ammoniac. Quand tout le bromure est ajouté, on élève la température jusqu'à ébullition du xylène ; le contenu du ballon noircit.

Les quantités d'ammoniac dégagé sont : au bout d'une heure, 0,39 mol. ; au bout de deux heures et demie, 0,95 mol. ; au bout de quatre heures 1,04 mol. (ces quantités sont rapportées à une molécule de bromure) Le dégagement d'ammoniac est alors très lent ; on arrête.

Le contenu du ballon est distillé directement : la distillation commence à 130°. *Il n'y a donc ni carbure bisubstitué* (Eb. = 55°), *ni carbure vrai libre* (Eb. = 40°). Il n'y a pas non plus de bromure (Eb. = 108°) ; l'action de l'amidure a donc été complète. Dans le ballon refroidi, on ne trouve aussi que du xylène.

On détruit alors la combinaison solide comme il a été dit. Il s'est formé une assez grande quantité de produits solides de condensation qui, avec l'eau, forment quelquefois, une émulsion difficile à réduire ; on la distille directement, on a ainsi un mélange d'eau, de pentine, de xylène que l'on rectifie ensuite.

Au total on obtient 20 g. de pentine vrai passant de 39°5 à

40°. C'est bien le point trouvé par M. Picon qui le prépara pour la première fois ⁽¹⁾ et par M. Lespieau ⁽²⁾.

Le rendement est d'environ 45 o/o.

Une autre opération, à 150°, dans du pétrole (fraction A) a donné 55 o/o. Il est préférable, en général, d'opérer à 150°.

Voici les constantes du pentine obtenu :

Densité $d_{17} = 0,694$ indice $n_D^{17} = 1,388$.

Réfraction moléculaire :

R théorique : 23,23 Rm calculée : 23,15.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LES CHLORURES DÉRIVÉS DE LA
MÉTHYL-N-PROPYLCÉTONE ; LE PENTINE $C^3H^7 - C \equiv CH$.

De l'action du pentachlorure de phosphore sur la méthyl-n-propylcétone (voir chapitre V) j'ai tiré 3 fractions :

1° Une fraction bouillant à 88°-89°, à laquelle j'attribue la formule $C^2H^5 - CH = CCl - CH^3$ (en majeure partie) ;

2° Une fraction bouillant à 91°-92° à laquelle j'attribue la composition $C^2H^5 - CH = CCl - CH^3$ (en majeure partie) ;

3° Une fraction bouillant à 128°-129° qui est un mélange des dibromures $C^3H^7 - CCl_2 - CH^3$ et $C^2H^5 - CHCl - CHCl - CH^3$.

a) *Action de l'amidure sur $C^2H^5 - CH = CCl - CH^3$.* — Comme dans le cas précédent, l'ammoniac dégagé passe dans un mélange réfrigérant.

60 g. de ce chlorure ont été traités par 50 g. d'amidure (théorie 45 g.) dans 300 cm³ de xylène à 130°. Le chlorure est dilué de xylène pour éviter la vaporisation des gouttes tombant dans un milieu à 130°. La réaction est plus lente qu'avec le bromure précédent : elle est pratiquement terminée au bout de 4 heures.

⁽¹⁾ PICON, *Thèse de doctorat*, Paris, 1919.

⁽²⁾ LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXIX, p. 531.

Le dégagement d'ammoniac est d'environ 1 mol. 15 par molécule de chlorure. Ce gaz a abandonné à -15° :

1^o 3 à 4 g. du chlorure primitif (Eb. = 88°) qui ont été remis dans le ballon ;

2^o Un peu de xylène.

Il n'y a ni pentine substitué, ni pentine vrai.

Le contenu du ballon, distillé directement, ne donne ni carbure substitué, ni carbure vrai libre, ni chlorure non altéré.

Après le traitement habituel, on recueille 24 g. de pentine bouillant de 39° à 40° . Le rendement est de 62 o/o.

b) *Action de l'amidure sur $C^2H^5 - CCl = CH - CH^3$.* — Tout se passe comme précédemment, sauf pourtant sur un point : l'ammoniac dégagé entraîne, en dehors d'un peu de chlorure et de xylène, 1 cm³ d'un liquide distillant entre 50° et 55° . Ce produit précipite le réactif mercurique mais ne donne pas la réaction des acétyléniques vrais. Il s'agit du pentine β $C^2H^5 - C \equiv C - CH^3$ auquel Favorsky assigne 55° comme point d'ébullition. Comme dans l'expérience précédente, le contenu du ballon ne donne que du pentine vrai.

Ainsi, si l'hypothèse sur la constitution est exacte, il y a eu transposition moléculaire. On trouvera de nombreux exemples de ce genre au chapitre III. Le fait que l'on retrouve un peu de pentine substitué entraîné par l'ammoniac, confirme l'hypothèse sur la constitution du chlorure.

c) *Action de l'amidure sur le mélange des dichlorures.* — 55 g. de ce mélange nécessitent 46 g. d'amidure, on en prend un excès, soit 50 g., en suspension dans le xylène. Après 5 h. de chauffe à l'ébullition, le dégagement d'ammoniac est devenu nul ; il est, au total, d'environ 2 molécules par molécule de dichlorure.

Comme dans les expériences précédentes, la distillation

préalable ne donne que du xylène; dans le mélange réfrigérant, sur le trajet des gaz dégagés, on ne recueille que monochlorure et xylène.

On obtient, après traitement habituel, 11 à 12 g. de pentine vrai soit un rendement de 45 o/o.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE $C^4H^9 - CBr = CH^2$
L'HEXINE VRAI $C^4H^9 - C \equiv CH$.

Le bromure $C^4H^9 - CBr = CH^2$ provenait de l'action du propylène dibromé 2. 3. sur le bromure de propyl-magnésium (chapitre V), il bout à 134°.

Première opération à 130°. — 60 g. de bromure ont été traités par 35 g. d'amidure (théorie 29 g.) en suspension dans 300 cm³ de xylène à 130°. Après 4 h. de chauffe il ne se dégage pratiquement plus d'ammoniac.

La distillation préalable débute à 132°; il n'y a donc ni hexine vrai libre (Eb. = 71°-72°), ni hexine substitué (Eb. = 84°-85°).

Après traitement habituel, on trouve 15 g. d'hexine vrai bouillant de 71° à 72°, soit un rendement d'environ 50 o/o.

Deuxième opération à 150°. — 72 g. de bromure et 40 g. d'amidure en suspension dans du pétrole (fraction A).

La réaction est extrêmement rapide. Un quart d'heure après l'admission de la dernière goutte le dégagement d'ammoniac est devenu nul; il est, au total de 1 mol. 35 par molécule de bromure.

Après le traitement habituel on obtient de 20 à 21 g. d'hexine vrai bouillant à 71°-72°, soit un rendement de 60 o/o.

MM. Lebeau et Picon qui, les premiers, préparèrent ce carbure indiquent 71°5-72° (1).

(1) LEBEAU et PICON, *Comptes rendus*, t. CLVI, p. 1077.

Voici les constantes de l'hexine ainsi préparé :

Densité $d_{17} = 0,721$ indice $n_D^{19} = 1,402$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 27,84 Rm trouvée : 27,60.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE DICHLORURE $C^6H^{13} - CHCl^2$.

L'HEPTINE VRAI $C^7H^{14} - C \equiv CH$.

Le dichlorure $C^6H^{13} - CHCl^2$ provient de l'action de PCl_5 sur l'œnanthol.

95 g. de ce chlorure ont été traités par 75 g. d'amidure (théorie 66 g.) en suspension dans 400 cm³ de xylène. Après 4 h. de chauffe à 135°, la réaction semble terminée ; il s'est dégagé environ 1 mol. 95 d'ammoniac par molécule de dichlorure.

La distillation, avant action de l'eau acidulée, commence vers 130° ; il n'y a donc ni heptine substitué (Eb. = 113°), ni heptine vrai libre (Eb. = 100°).

Le traitement habituel donne 33 g. d'heptine vrai bouillant à 99°5-100°, soit un rendement de 60 o/o.

L'heptine vrai avait été préparé pur par régénération du carbure à partir de ses dérivés métalliques (Béhal : 102°⁽¹⁾) et par décomposition de l'acide amylpropiolique (Moureu : 99°⁽²⁾). MM. Meunier et Desparmets l'ont obtenu par l'amidure de sodium et, dans le pli cacheté dont il a été question, ils ont indiqué 106°. Ce point est certainement trop élevé, le carbure obtenu par ces auteurs ne devait pas être pur.

Voici les constantes de l'heptine ainsi préparé :

Densité $d_{19} = 0,750$ indice $n_D^{19} = 1,418$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 32,44 Rm trouvée : 32,40.

(¹) BÉHAL, *Ann. Chim.* (6), t. XV, p. 427.

(²) MOUREU, *Ann. Chim.* (8), t. VII, p. 541.

Remarque. — La séparation de l'heptène et du xylène commence à être délicate. Il est préférable d'opérer dans un pétrole (fraction A 150°-160°), le rendement est légèrement meilleur, les constantes sont identiques à celles indiquées ci-dessus.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE $C^6H^{13} - CBr = CH^2$
L'OCTINE VRAI $C^6H^{13} - C \equiv CH$.

Le bromure $C^6H^{13} - CBr = CH^2$ m'a été fourni par M. Lespieau; il provenait de l'action du propylène dibromé 2.3. sur le dimagnésien $MgBrCH^2 - CH^2 - CH^2MgBr$. La réaction n'ayant eu lieu que sur l'une des fonctions magnésiennes M. Lespieau a obtenu, d'abord $MgBrCH^2 - CH^2 - CBr = CH^2$ et, après action de l'eau, $C^6H^{13} - CBr = CH^2$ (1).

On peut aussi l'obtenir à l'aide du propylène dibromé et du bromure d'amylmagnésium. Le bromure d'amyle normal étant lui-même préparé de la façon suivante : on fait réagir l'éther chlorométhylque $CH^2Cl - O - CH^3$ sur le bromure de butylmagnésium; on obtient ainsi l'éther-oxyde $C^5H^{11} - O - CH^3$ qui, traité par HBr , conduit au bromure d'amyle normal.

Le chemin décrit permet sans doute d'arriver à l'octine, mais il est très long. On trouvera aux chapitres III et IV deux autres préparations beaucoup plus simples et d'excellent rendement.

45 g. du bromure ont donc été traités par 25 g. d'amidure (théorie 20 g.) en suspension dans le pseudo cumène à 150°. La réaction est terminée en moins d'une heure; il s'est alors dégagé 1 mol. 80 d'ammoniac par molécule de bromure. Le contenu du ballon s'est pris en une masse gélatineuse, très peu colorée, qui est vraisemblablement le dérivé sodé.

On distille d'abord pour constater l'absence de substitué

(1) LESPIEAU, *Comptes rendus*, t. CLXXVIII, p. 1.565.

(Eb. = 136°), puis, par le traitement habituel, on obtient 20 à 21 g. d'octine vrai, soit un rendement de 75 o/o environ.

L'octine vrai bout à 126° (127°-127°5 : température corrigée). Il n'avait pas été préparé pur directement; M. Moureu indique 124°-125°, M. Béhal 131°-132° (1).

Les constantes de l'octine obtenu sont :

Densité $d_{17} = 0,762$ indice $n_D^{17} = 1,426$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 37,04 Rm trouvée : 37,10.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE DIBROMOSTYROLÈNE



Le dibromostyrolène a été préparé de la façon classique : bromuration de l'éthylbenzène à l'ébullition. Il a été cristallisé à deux reprises, dans CCl_4 , pour enlever toute trace d'éthylbenzène.

Je vais décrire ici deux expériences : la première dans un solvant volatil, la seconde dans un solvant bouillant plus haut que le phénylacétylène. On verra combien la seconde technique est plus féconde en résultats; elle fera découvrir un phénomène nouveau que la première avait laissé insoupçonné.

Première opération à 110°. — Sur 70 g. d'amidure, débarrassé d'huile de vaseline, en suspension dans 300 cm³ de toluène à 100°, on fait tomber goutte à goutte une solution de 132 g. de dibromostyrolène dans 150 cm³ de toluène. La première molécule d'acide bromhydrique part facilement (l'amidure l'enlève même à froid); mais, pour achever la

(1) MOUREU, *Ann. Chim.* (8), t. VII, p. 542; BÉHAL, *Ann. Chim.* (6), t. XV, p. 429.

réaction, il faut environ 20 h. Après repos, une prise d'essai permet de constater que le liquide du ballon ne précipite plus le chlorure cuivreux ammoniacal; il n'y a donc pas de phénylacétylène libre. Le dégagement d'ammoniac est finalement de 2 mol. 30 par molécule du dibromure

Après traitement habituel, on recueille 32 g. de phénylacétylène passant à 141°-142°, puis un peu de bromure $C^6H^5 - CBr = CH^2$ (Eb. = 88°-90° sous 14 mm.). Le rendement est de 62 o/o.

Dans le toluène, l'action de l'amidure est donc très lente; elle est incomplète. De plus, l'expérience suivante va nous montrer que le phénylacétylène n'est pas pur.

Deuxième opération. — On prend comme milieu, pour effectuer la réaction, la fraction B du pétrole (180°-220°). Elle est portée à 150°-160° et l'on fait tomber sur 90 g. d'amidure (théorie 80) 180 g. de dibromostyrolène dissous dans du pétrole tiède (il faut maintenir l'ampoule aux environs de 60° pour éviter des cristallisations).

La réaction est ici très rapide; une demi-heure après la dernière addition de bromure, il ne se dégage plus d'ammoniac; le contenu du ballon a fortement noirci et s'est pris en une masse gélatineuse. Le dégagement d'ammoniac est de 2 mol. 50 par molécule de bromure.

On distille directement pour isoler ce que l'amidure n'a pas fixé, et l'on recueille 7 g. de liquide passant de 144° à 147° avant le pétrole.

Après traitement habituel, on isole, sous un vide de 130 mm., 28 g. de phénylacétylène, soit un rendement de 40 o/o seulement. Il s'est formé, aussi, d'abondants produits solides de condensation.

Etude du produit 144°-147°. — Les 7 g. de liquide obtenus avant le pétrole distillés à nouveau passent de 141° à 144°. C'est du styrolène (Eb. = 143°-144°), les expériences suivantes vont le montrer.

Le liquide en question ne donne aucune réaction des acétyléniques.

Analyse :

	Calculé pour styrolène	Calculé pour éthylbenzène	Calculé pour phé- nylacétylène	Trouvé
C. . .	92,3	90,55	94,1	91,4
H. . .	7,7	9,45	5,9	8,2
				99,6

Le produit n'est sans doute pas très pur, mais on voit qu'il se rapproche du styrolène. Il ne peut d'ailleurs être question d'éthylbenzène (Eb. = 136°), matière première du dibromostyrolène, car ce dernier avait été deux fois cristallisé, puis soumis pendant huit jours à l'action du vide sulfurique.

L'opération suivante va nous donner une nouvelle preuve. Le liquide étudié fixe instantanément le brome d'une solution étendue de brome dans le tétrachlorure de carbone. L'évaporation du solvant laisse un solide cristallisé dont l'odeur est celle, si caractéristique, du dibromostyrolène; il n'y a aucun dégagement d'acide bromhydrique. Sans autre traitement les cristaux fondent à 69°-71°, le dibromure pur fond à 72°.

Enfin nous retrouverons, par la suite, un carbure éthylénique chaque fois que nous traiterons, à 150°, un dibromure de la forme — CHBr — CHBr —.

Le dibromostyrolène a perdu ici 2 atomes de brome comme s'il avait été soumis à l'action de la poudre de zinc ou du sodium; il y avait donc lieu de vérifier que l'amidure était exempt de sodium métallique. A cet effet une molécule en fut traitée par l'eau dans l'appareil habituel. Les gaz dégagés se rendaient dans un gazomètre après avoir abandonné leur ammoniac. Il n'y eut pas de gaz dégagés, hormis cet ammoniac, donc pas d'hydrogène, donc pas de sodium.

Deux hypothèses sont possibles : la perte de deux atomes de brome est due soit à l'amidure lui-même, soit au dérivé acétylénique sodé. Je compte étudier ultérieurement ce point.

Il est remarquable que la formation d'éthyléniques est toujours accompagnée de la formation d'abondants produits solides de condensation ; on peut en expliquer la production en admettant que les deux atomes de brome sont arrachés à deux molécules différentes.

Le procédé employé dans cette expérience évite que l'acétylénique soit souillé de produits parasites, mais le rendement est assez faible.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE STYROLÈNE MONOBROMÉ



On peut augmenter le rendement en remarquant que le styrolène monobromé ne peut conduire au styrolène. Aussi fera-t-on partir les deux molécules d'acide bromhydrique du dibromostyrolène en deux temps. Le premier HBr sera enlevé par la potasse alcoolique, le second par l'amidure.

Dans une solution alcoolique d'une molécule de dibromostyrolène on fait tomber 1 mol. 5 de potasse dans l'alcool suivant les indications de Glaser⁽¹⁾ ; le produit de l'opération lavé à l'eau et séché est rectifié sommairement, il contient encore un peu de dibromure (rendement 85 0 0 au moins).

On traite 102 g. de styrolène monobromé et 50 g. d'amidure en suspension dans du pétrole (fraction B 180°-220°) à 160°.

La réaction est très rapide, le contenu du ballon ne se colore que très peu cette fois, et se prend en une masse gélatineuse jaune. Le dégagement d'ammoniac est de 1 mol. 60 par molécule de bromure.

(1) GLASER, *Liebigs Annalen*, t. CLIV, p. 155.

La distillation préalable n'indique pas de styrolène. Après traitement habituel, la distillation, d'abord sous 130 mm., puis à la pression atmosphérique donne 44 g. de phénylacétylène.

Le rendement est de 78 o/o. Si l'on compte le rendement total des deux opérations, il est de 65 o/o à partir du dibromostyrolène; il y a donc eu un gain sérieux.

Cette opération donne naturellement le phénylacétylène le plus pur, les constantes trouvées sont :

Point d'ébullition : 141° - 142° ou 142° - 143° température corrigée. M. Moureu qui l'a préparé très pur indique aussi 141° - 142° .

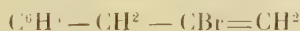
Densité $d_{20} = 0,930$ indice $n_D^{20} = 1,548$.

Réfraction moléculaire :

R_m théorique : 33,75 R_m trouvée : 34,80.

Il y a ici un cas très net d'exaltation de la réfraction moléculaire, déjà signalé par M. Moureu ⁽¹⁾ qui a trouvé exactement la même exaltation : 34,80 au lieu de 33,75.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE



Le bromure $C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2$ provenait de l'action du propylène dibromé 2,3 sur le bromure de phénylmagnésium; sa préparation sera décrite au chapitre V.

Il se trouve que le carbure auquel on doit arriver ici, le phénylpropine, est très fragile; il y a lieu de prendre quelques précautions dans sa préparation.

Une première opération à 150° , conduite exactement comme il vient d'être dit à propos du styrolène monobromé, n'a donné qu'un faible rendement, 25 o/o environ. Le con-

(1) MOUREU, *Ann. Chim.* (8), t. VII, p. 543.

tenu du ballon avait très fortement noirci et l'on retrouvait une quantité importante d'une résine solide non cristallisée. Pourtant le dégagement d'ammoniac était voisin de deux molécules par molécule de monobromure, ce qui semble indiquer que le dérivé sodé s'était formé, puis s'était détruit.

Il se trouve que le bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$ perd très facilement sa molécule d'hydracide.

Une deuxième expérience portant sur 65 g. de bromure et 35 g. d'amidure (théorie 27) dans du pétrole (fraction B) fut alors montée. La température était réglée aux environs de 110° . La réaction fut très rapide malgré la basse température ; au bout de deux heures elle était terminée.

Après traitement par la glace et l'eau acidulée, on a distillé dans le vide de façon à ne jamais chauffer le phénylpropine au dessus de 100° . On a ainsi obtenu 28 g. de carbure vrai, soit un rendement de 75 o/o. Il s'était formé un peu de la résine signalée dans l'expérience précédente, mais très peu.

Le phénylpropine, déjà préparé par M. Lespieau qui lui assigne 71° sous 20 mm. comme point d'ébullition, bout à $59^\circ 5-60^\circ$ sous 9 mm., à 67° sous 15 mm., à $69^\circ 5-70^\circ$ sous 18 mm. ⁽¹⁾.

Ses constantes sont :

Densité $d_{20} = 0,888$

indice $d_D^{20} = 1,502$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 38,36

Rm trouvée : 38,60.

Ce carbure présente quelques particularités curieuses :

1° Il est très fragile ; dès 140° , il se transforme rapidement en une résine blonde que l'on peut, dans certains cas, faire cristalliser. Il ne peut être distillé à la pression atmosphérique. Ce fait avait été déjà signalé par M. Lespieau ⁽¹⁾ ;

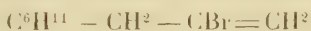
⁽¹⁾ LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXIX, p. 532.

2° Il s'isomérisé très facilement par la soude à 110°, en phénylpropine substitué $C^6H^5 - C \equiv C - CH^3$. Aussi tous les essais pour le préparer par la potasse avaient-ils échoué ; ainsi le composé obtenu par M. E. André (1) est le phénylpropine substitué. La transposition moléculaire est si rapide qu'en essayant de le préparer avec un amidure superficiellement transformé en soude, je n'avais obtenu que le substitué.

3° Par contre, l'isomère substitué $C^6H^5 - C \equiv C - CH^3$ se transforme très facilement à 110° en carbure vrai sous l'influence de l'amidure. La transposition moléculaire est beaucoup plus facile qu'avec les autres substitués ;

4° Sa fragilité a, comme contre-partie intéressante, une grande facilité de préparation à basse température, facilité qui permet, malgré tout, de l'obtenir avec d'excellents rendements.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE



LE CYCLOHEXYLPROPINE $C^6H^{11} - CH^2 - C \equiv CH$.

Une première opération, dans le toluène à 110°, avait montré qu'à cette température, l'action de l'amidure est très lente, le rendement n'avait pas dépassé 50 o/o ; le mode opératoire suivant donne de meilleurs résultats :

On fait tomber 185 g. de bromure sur 80 g. d'amidure (théorie 72 g.) en suspension dans 600 cm³ de pétrole (fraction B) porté à 155°. La réaction est extrêmement rapide : un quart d'heure après l'addition de la dernière goutte, elle est terminée ; le dégagement d'ammoniac est alors de 1 mol. 80 par molécule de bromure.

Le contenu du ballon s'est complètement pris en une masse gélatineuse jaune paille, très claire.

(1) E. ANDRÉ, *Ann. Chim.* (8), t. XXIX, p. 549.

Un début de distillation sous pression réduite montre l'absence de tout isomère substitué. On laisse refroidir, on ajoute 500 cm³ d'éther pour délayer la masse et l'on jette sur la glace.

Après rectification dans le vide, on obtient 97 g. de cyclohexylpropine vrai passant sur un degré; le rendement est de 87 o/o.

Le cyclohexylpropine vrai n'avait été obtenu, jusqu'ici, qu'en très petite quantité par M. Lespieau ⁽¹⁾.

Les constantes de cet acétylénique sont :

Point d'ébullition : 155°-156° ou 157°-158° température corrigée, ou bien encore 48° sous 11 mm., 55° sous 17 mm.

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, non acétylénique, il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal et en blanc le chlorure mercurique; il donne, avec le nitrate d'argent alcoolique, un précipité cristallin qui, recristallisé dans l'alcool, a pour formule



Dosage d'argent :

Calculé Ag o/o : 54,13

Trouvé : 54,05.

L'indice et la densité du cyclohexylpropine sont :

Densité $d_{18} = 0,844$

indice $n_D^{18} = 1,4603$

Réfraction moléculaire :

R_m théorique : 39,55

R_m trouvée : 39,60.

Cryoscopie acétique :

Poids moléculaire calculé : 122

Trouvé : 121.

Analyse :

	Calculé pour C_7H_{11}	Trouvé
C. . . .	88,5	87,8
H. . . .	11,5	11,7
		99,5

(1) LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.* (4), t. XXIX, p. 532.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE DE PROPYLÈNE



Je signalerai simplement que l'amidure et le bromure de propylène ne conduisent qu'à des quantités insignifiantes d'allylène, quelles que soient les conditions de la réaction.

Les gaz dégagés abandonnaient d'abord leur ammoniac dans l'eau puis se rendaient dans un gazomètre. Une molécule de dibromure donnait 1 mol. 85 d'ammoniac et 10 litres d'un gaz ne contenant que peu d'allylène. L'étude de ce gaz qui fixe le brome, sera reprise.

D'après ce que je sais maintenant sur la façon dont se comportent les dibromures de la forme $-\text{CHBr} - \text{CHBr}-$, il est vraisemblable qu'il s'agit ici de propylène.

Le contenu du ballon détruit par l'eau ne donne, lui aussi, que des quantités insignifiantes d'allylène, mais seulement les abondants produits de condensation que l'on rencontre chaque fois qu'il s'agit de dibromures de ce genre.

ACTION DE L'AMIDURE SUR L'HEXANE TÉTRABROMÉ



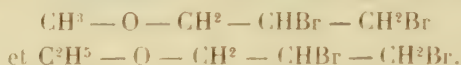
Il s'agissait d'obtenir un carbure diacétylénique vrai ; il y avait, *à priori*, peu de chances pour que le but soit atteint : on ne pouvait guère espérer dépasser le stade : $\text{CH}^2 = \text{CBr} - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$. En effet, la combinaison solide que forme avec l'amidure la fonction acétylénique vraie, devait soustraire ce composé à toute action ultérieure de l'amidure.

Je n'ai obtenu, en effet, que 4 o/o environ de dipropargyle bouillant de 85° à 87°. Je comptais trouver par ailleurs le composé $\text{CH}^2 = \text{CBr} - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$; il n'en fut rien : les liquides obtenus ne précipitaient pas le chlorure cuivreux ammoniacal.

Je ne crois pas, cependant, que l'échec soit explicable

par l'hypothèse exposée un peu plus haut. Il me semble plutôt dû à cette action mystérieuse de l'amidure sur les dibromures de la forme —CHBr—CHBr— . Je compte reprendre l'étude de ce point.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LES ÉTHERS-OXYDES DIBROMÉS



La potasse alcoolique agissant sur ces composés donne, avec d'excellents rendements, les éthers propargyliques : il n'y a donc pas intérêt à employer l'amidure de sodium car il n'y a pas de transpositions moléculaires à craindre. Je veux simplement montrer combien il est important d'opérer avec un amidure non altéré superficiellement.

Au début de mes recherches sur l'amidure, j'ai indiqué que ce réactif donne très facilement les éthers propargyliques : que, à la fin de la réaction, l'éther acétylénique était libre dans le ballon et qu'il s'était dégagé deux molécules d'ammoniac par molécule de dibromure (¹).

L'opération reprise avec un amidure broyé sous l'huile de vaseline ne donne pas du tout le même résultat :

1° Il ne peut y avoir d'éther-oxyde libre ; comme d'habitude, la triple liaison est fixée par une combinaison solide.

2° L'amidure détruit en grande partie la fonction éther-oxyde, il se forme du méthylate de soude et de l'allylène ou plutôt son dérivé sodé (au chapitre IV nous retrouverons les mêmes produits dans la décomposition d'un éther-oxyde acétylénique par l'amidure).

Cette expérience montre bien que si l'amidure altéré réagit avec dégagement d'ammoniac, c'est par l'intermédiaire d'une petite quantité de soude qui se reforme à chaque ins-

(¹) *Comptes rendus*, t. CLXXVI, p. 751.

tant. Cette soude a empêché la formation du dérivé sodé et protégé la fonction éther-oxyde.

Il faut renoncer, pour le moment, à traiter par l'amidure un composé portant une fonction éther-oxyde.

CHAPITRE II

ÉTUDE DE LA COMBINAISON SOLIDE

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DE L'AMIDURE DE SODIUM SUR LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES VRAIS « LIBRES »

L'appareil employé est le même que dans le chapitre précédent : un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet. On recueille l'ammoniac dégagé pour dosage.

Une molécule d'amidure de sodium est en suspension dans le ballon au sein de 600 à 800 cm³ d'éther anhydre (ou de tout autre milieu s'il est nécessaire pour une action ultérieure). On fait tomber goutte à goutte trois-quarts de molécule du carbure acétylénique. La réaction est instantanée, de l'ammoniac se dégage et il se développe dans le ballon une masse gélatineuse, volumineuse, très blanche. Le ballon doit être assez vaste pour que l'on puisse agiter et la quantité d'éther suffisante pour que la masse reste fluide.

On chauffe au bain mairé pendant une demi-heure après l'adjonction de la dernière goutte ; le liquide surnageant ne précipite plus, alors, le réactif des acétyléniques vrais.

Il se dégage, en moyenne, de 0 mol. 80 à 0 mol. 90 d'ammoniac par molécule de carbure (¹).

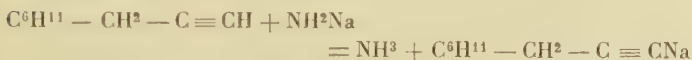
(¹) Il est assez curieux de constater que, même avec un excès d'amidure, la quantité d'ammoniac n'est jamais supérieure à 85-90 o/o (chapitres IV et V).

Comme on le voit, la sodation d'un acétylénique par l'amidure est beaucoup plus rapide que par le sodium. Elle n'hydrogène pas une partie du produit mis en jeu. Il est remarquable, d'autre part, que cette opération ne donne lieu qu'à un très faible dégagement de chaleur.

Il restait à vérifier que l'on a bien ainsi le dérivé sodé.

Pour le démontrer :

1° On a mesuré le dégagement d'ammoniac : il est, en première approximation, d'une molécule par molécule de carbure. Ce fait ne laisse guère de doute ; la réaction doit être formulée :



2° On fait réagir le gaz carbonique, on mesure le volume absorbé, et le rendement en acide.

Le dérivé sodé étant préparé comme il vient d'être dit, on chasse l'ammoniac dissous par ébullition de l'éther, puis l'atmosphère du ballon est déplacée par le gaz carbonique et le ballon relié à un gazomètre à CO^2 . Sur le trajet du gaz, se trouvent des desséchants. On agite le ballon, l'absorption est très rapide, la masse s'échauffe fortement ; il faut refroidir énergiquement et n'agiter qu'avec modération (ce grand dégagement de chaleur rend pénible l'emploi de l'éther pour la préparation des acides ; la benzine et le toluène sont préférables). L'opération est rapidement terminée, en un quart d'heure, si l'on peut refroidir suffisamment ;

Le volume de gaz carbonique absorbé est toujours légèrement supérieur à la quantité théorique (¹), mais on peut dire qu'en première approximation, à une molécule de carbure correspond une molécule de gaz CO^2 .

Le contenu du ballon est ensuite traité par la glace pilée, la solution aqueuse est décantée et lavée à l'éther : elle con-

(¹) Cet excès peut être attribué à la dissolution du gaz dans le milieu (éther, benzine, toluène).

tient le sel de sodium de l'acide. L'acide est mis en liberté par l'acide chlorhydrique et extrait à l'éther; la solution étherée est séchée et rectifiée. Quand l'acide acétylénique n'est pas solide, on distille sous un vide aussi réduit que possible (souvent $1/2$ à $1/5$ de mm.) car ces acides sont, on le sait, très fragiles.

Le rendement en acide est de 80 o/o environ. On vérifie d'autre part qu'il n'a échappé que des quantités très minimes de carbure vrai (ce détail aura son importance un peu plus loin).

Pour que la mesure du volume de CO_2 absorbé ait un sens, il est nécessaire que l'excès d'amidure n'intervienne pas. Une opération préalable a montré que l'amidure pur ne réagit ni à 15° , ni à 80° sur le gaz carbonique.

J'ai réuni les acides ainsi préparés au chapitre VII; on trouvera, à cet endroit, les volumes de gaz absorbé et les rendements dans chaque cas.

3° On fait réagir le sulfate diméthylque sur le dérivé sodé.

Ce sulfate réagit à froid au sein de l'éther anhydre. On trouvera les détails expérimentaux de cette action au chapitre IV (méthode de récurrence); je ne veux que résumer, ici, les résultats intéressant l'identification de la combinaison solide.

Le sulfate donne en moyenne:

1° Environ 5 o/o du carbure initial $\text{R} - \text{C} \equiv \text{CH}$ inaltéré;

2° Environ 80 o/o de ce carbure méthylé, c'est-à-dire $\text{R} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$.

Je ne pense donc pas qu'il puisse y avoir de doute quant à la nature du résultat de l'action de l'amidure sur un carbure vrai *libre*: il se forme bien le dérivé sodé.

Remarque. — Au chapitre premier, les acétyléniques prennent naissance au sein d'un milieu porté à 110° ou à 150° et non à 30° . J'ai fait réagir des carbures libres sur de l'amidure

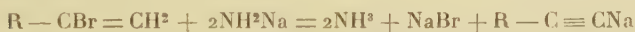
à 120° et à 150°. Le résultat, même pour des carbures volatils comme le pentine, est exactement le même qu'à 30°.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE LA COMBINAISON SOLIDE

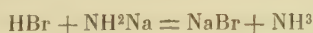
Je rappelle que, dans les expériences du chapitre précédent, on ne peut jamais déceler de traces de carbure vrai libre avant le traitement par la glace et l'eau acidulée : l'acétylénique est fixé par l'amidure en excès, ou, mieux, engagé dans une combinaison solide. Pour élucider la nature de cette combinaison solide je vais refaire, sur elle, les expériences décrites ci-dessus sur le dérivé sodé.

1° *Remarques sur le dégagement d'ammoniac.* — Si nous nous plaçons dans l'hypothèse où la combinaison solide est le dérivé sodé, l'action de l'amidure sur un halogénure doit avoir lieu suivant l'équation :



un monobromure doit donner deux molécules d'ammoniac, un dibromure doit en donner trois. Il s'agit bien entendu de maxima théoriques, car le rendement ne saurait jamais être de 100 o/o.

La quantité d'ammoniac ne devrait pas non plus descendre au-dessous d'un certain minimum. En effet, d'une part l'amidure a été mis en excès, et son action, prolongée longtemps après que le dégagement fut devenu nul, puis on a fait bouillir le solvant pour recueillir la fraction d'ammoniac dissoute. D'autre part, il ne restait plus jamais d'halogénure primitif. Il est donc vraisemblable que, dans ces conditions, la réaction minérale :



est complète, c'est-à-dire que tout l'halogène est transformé

quantitativement en sel de sodium avec dégagement d'une molécule d'ammoniac (¹).

Cette remarque nous fixe le minimum pour la quantité d'ammoniac à recueillir. Supposons, par exemple, qu'un monobromure conduise à un rendement de 60 o o : le minimum est de 1 mol. 60 par molécule de monochlorure, c'est-à-dire une molécule pour la réaction minérale, puis 0 mol. 60 pour la sodation.

J'ai résumé dans le tableau suivant les résultats des expériences décrites au chapitre premier, les nombres sont tous rapportés à une molécule d'halogénure.

Corps traités	Températ. de réact.	Rendement en carbure	Dégagement théorique		Dégagement d'ammoniac observé
			max.	min.	
C^2H^2Br	130°	0,45	2	1,45	1,04
C^2H^2Cl	130	0,62	2	1,62	1,15
$C^2H^{10}Cl^2$	130	0,40	3	2,40	2
$C^6H^{11}Br$	160	0,60	2	1,60	1,35
$C^7H^{14}Cl^2$	130	0,60	3	2,60	2
$C^8H^{15}Br$	150	0,75	2	1,75	2 (?)
$C^6H^5-CHBr-CH^2Br$	110	0,55	3	2,55	2,30
$C^6H^5-CBr=CH^2$	150	0,80	2	1,80	1,55
$C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2$	110	0,75	2	1,75	1,90
$C^6H^{11}-CH^2-CBr=CH^2$	160	0,87	2	1,87	1,75

Ces expériences n'ont aucune prétention à la précision ; il s'en dégage pourtant une impression très nette : pour les carbures de faible poids moléculaire, tels que le pentène, l'hexène, le dégagement d'ammoniac est bien inférieur à la valeur minima prévue dans l'hypothèse du dérivé sodé ; il augmente avec le poids moléculaire et aussi, semble-t-il, avec la température.

(¹) Cette remarque doit être exacte, qu'il se forme le carbure attendu ou des produits parasites. L'expérience montre en effet, que dans le cas du dibromopropylène, par exemple, le dégagement d'ammoniac est de 1 mol. 90 bien qu'il ne se forme pas d'allylène.

Je ne veux pour le moment tirer aucune conclusion de ce fait ; il n'aurait, par lui-même, aucun intérêt s'il ne cadrerait avec le résultat des expériences sur l'action de CO^2 et du sulfate diméthylque.

2° *Action du gaz carbonique.* — Si la combinaison solide est le dérivé sodé, il doit être possible de préparer les acides acétyléniques sans isoler au préalable le carbure vrai ; il doit suffire de faire réagir le gaz carbonique sur le contenu du ballon en fin de réaction. C'est ce que j'ai tenté.

La carbonatation a été menée exactement comme il a été indiqué plus haut. Le volume gazeux et le rendement en acide ont été mesurés. On peut prévoir, *à priori*, leur ordre de grandeur : si l'on suppose qu'une opération préliminaire a donné un rendement de 0 mol. 60, par exemple, en carbure vrai, il faut s'attendre, d'après ce que nous savons sur le dérivé sodé,

1° A un volume de gaz carbonique absorbé égal ou supérieur à 0 mol. 60 ;

2° A un rendement en acide voisin de 0 mol. 50 (soit $0,60 \times 0,80$).

Voici la moyenne des résultats expérimentaux :

1° Le volume de gaz carbonique absorbé correspond bien, à peu près, au rendement en carbure vrai ;

2° Le rendement est inférieur au pourcentage prévu ; il est souvent très faible ;

3° On retrouve, à la fin, une quantité importante de carbure vrai, alors qu'avec le dérivé sodé la réaction est intégrale. Une destruction ultérieure de l'acide acétylénique n'est pas possible : la conduite des opérations et les précautions étant les mêmes dans les deux séries d'expériences.

Voici le résumé de quelques expériences, tous les résultats étant rapportés à une molécule (1).

(1) On a vu que les dérivés absorbaient toujours un léger excès de CO^2 . Les volumes indiqués ici sont tous diminués de la petite quantité jugée convenable d'après les expériences sur les dérivés sodés.

$C^3H^7 - CCl \equiv CH^2$: Rendement habituel : 0,60 mol. Volume de gaz absorbé : 0 mol. 65. On jette sur la glace pilée, on lave soigneusement à l'éther la couche aqueuse puis on l'acidule à HCl : il se dégage du gaz carbonique.

Par extractions répétées à l'éther, on obtient : 0 mol. 15 d'acide $C^5H^7 - CO^2H$ qui distille à 120^0 sous 16-17 mm., puis une quantité de pentine qu'un accident n'a pas permis de mesurer, mais l'abondance du précipité cuivreux témoignait de son importance.

$C^4H^9 - CBr \equiv CH^2$. Rendement habituel : 0,45 à 0,50. Volume absorbé : 0 mol. 70. On opère comme précédemment et l'on recueille 0 mol. 20 d'acide $C^6H^9 - CO^2H$ qui distille à 89^0 sous $1/2$ mm., à 78^0 sous $1/5$ de mm., puis 0 mol. 25 d'hexine.

$C^6H^5 - CHBr - CH^2Br$: *Première opération à 110^0* . Elle avait duré 20 heures, on peut admettre qu'elle avait été poussée à fond. Rendement habituel dans ces conditions 60 à 65 0/0 (contenant peut-être un peu de styrolène). Volume de CO^2 : 0 mol. 60.

Les opérations habituelles donnent 0 mol. 25 d'acide $C^8H^5 - CO^2H$ cristallisé fondant à 138^0 , 0 mol. 30 environ de phénylacétylène. Il n'y avait plus de styrolène monobromé.

Dans une autre expérience, arrêtée volontairement avant la fin, la proportion d'acide était encore plus faible :

Volume de CO^2 absorbé : 0 mol. 35, acide : 0 mol. 10, phénylacétylène 0 mol. 20, styrolène monobromé résiduel : 0 mol. 40.

Deuxième opération à 160^0 . Les résultats sont, en première approximation, les mêmes : la quantité d'acide est plus forte.

Volume de CO^2 absorbé : 0 mol. 9 (ce nombre semble un peu fort, il doit y avoir une erreur de lecture), acide phénylpropionique : 0 mol. 35, phénylacétylène : 0 mol. 25 (mêlé d'un peu de styrolène).

Les mesures n'ont aucune prétention ; elles visent simplement à donner une allure du phénomène. On voit que, dans leurs grandes lignes, elles confirment les trois points annoncés.

On peut remarquer, en outre, qu'il existe un parallélisme entre les quantités d'acide trouvées et le dégagement d'ammoniac. Quand ce dégagement est loin d'être théorique, il a peu d'acide ; quand il croît, la proportion d'acide augmente. Ce parallélisme va continuer avec les expériences sur le sulfate diméthylrique.

3° *Action du sulfate diméthylrique.* — Nous avons vu que sur un dérivé sodé $R - C \equiv CNa$, ce sulfate réagit pour donner, avec un rendement de 80 o/o, le carbure méthylé $R - C \equiv C - CH^3$, et environ 5 o/o du carbure initial inaltéré.

Si l'on fait agir le sulfate diméthylrique sur la combinaison solide, on obtient les mêmes produits, leur total correspond bien au rendement habituel en carbure vrai, mais la proportion de carbure méthylé est toujours plus faible qu'avec le dérivé sodé ; elle peut être très faible. Dans ce cas, il se trouve justement que l'on a affaire, comme point de départ, aux halogénures qui conduisent à une combinaison solide donnant peu d'acide par action du gaz carbonique.

Cas de $C^2H^5 - CH = CCl - CH^3$. 45 g. de ce chlorure ont été traités dans le xylène par un excès d'amidure pendant 5 heures ; l'action est certainement complète. On chasse l'ammoniac ; puis, après retour à la température du laboratoire, on laisse tomber goutte à goutte du sulfate diméthylrique. Comme sur les dérivés sodés, il y a réaction énergique et il faut refroidir. On ajoute du sulfate tant qu'il y a dégagement de chaleur et même au-delà. La réaction est terminée au bain-marie, puis on jette sur la glace pilée et l'on décante. Un lavage à l'eau tiède, puis avec une solution ammoniacale, détruit l'excès de sulfate diméthylrique.

On obtient ainsi :

1° 12 g. de pentine vrai (Eb. = 40°) soit 40 o/o ;

2° 4 g. d'hexine β soit 11 o/o.

On voit que, dans ce cas, la combinaison solide réagit d'une tout autre manière que le dérivé sodé. Il y a un grand rapport avec l'action du gaz carbonique.

L'hexine β $C^3H^7 - C \equiv C - CH^3$, ainsi obtenu bout à 84°-85°, ses constantes sont :

Densité : $d_{21} = 0,740$

Indice $n_D^{21} = 1,414$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 27,83

Rm trouvée : 27,90

Cas de $C^6H^{11} - CH^2 - CBr \equiv CH^2$. L'action du sulfate a été menée comme dans le cas précédent. On en trouvera le détail au chapitre IV (méthode de récurrence).

Le résultat est le suivant :

o mol. 17 de cyclohexylpropine vrai.

o mol. 68 de cyclohexylbutine β $C^6H^{11} - CH^2 - C \equiv C - CH^3$.

Cette fois, il ne reste que peu (1/4 env.) de carbure vrai, mais il en reste beaucoup plus que dans l'action du sulfate diméthylque sur le cyclohexylpropine sodé, où les proportions sont (voir au chapitre IV) :

o mol. 06 de cyclohexylpropine vrai.

o mol. 78 de cyclohexylbutine β .

NATURE DE LA COMBINAISON SOLIDE

Il n'y a donc pas de doute possible : au triple point de vue, du degagement d'ammoniac, de l'action du gaz carbonique, de l'action du sulfate diméthylque, la combinaison solide ne peut être le dérivé sodé.

Quelle est donc la nature de la combinaison solide ?

Voici l'hypothèse qui me semble confirmée par les expériences précédentes :

Dans l'action de l'amidure sur les dérivés halogénés des

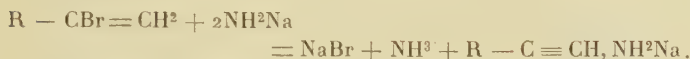
carbures, l'acétylénique vrai *naissant* ne réagit pas comme l'acétylénique vrai *libre*.

Il se formerait deux corps :

1° Le dérivé sodé $R - C \equiv CNa$, avec dégagement d'ammoniac



2° Un deuxième composé solide de formule brute $R - C \equiv CH$, NH^2Na , ne donnant pas lieu à un dégagement d'ammoniac



La proportion de ces deux composés serait variable avec le poids moléculaire du carbure formé et, aussi, avec les conditions de l'expérience.

Le déficit d'ammoniac se trouverait ainsi expliqué.

Ensuite les deux corps réagiraient également sur le gaz carbonique ; cela expliquerait le fait que le volume de CO^2 absorbé suit toujours le rendement en carbure vrai. Mais tandis que l'eau acidulée donne l'acide avec le premier, la destruction du complexe formé par le deuxième composé, régénérerait simplement le carbure. On expliquerait, ainsi, que l'on trouve, à la fois, du carbure et de l'acide.

Enfin les deux complexes réagiraient tous les deux sur le sulfate diméthylique, mais, tandis que le dérivé sodé donne l'homologue supérieur bisubstitué, le second composé conduirait, simplement, au carbure primitif.

Pour que l'hypothèse soit plausible il faut que les trois actions concordent numériquement entre elles, au moins d'une façon approchée. On va voir qu'il y a, en effet, un accord assez satisfaisant.

Confrontation des résultats numériques. Je ne vais comparer que des expériences effectuées à la même température pour un même carbure.

Quand il y a peu d'ammoniac dégagé, c'est le deuxième composé qui l'emporte; on doit, dans ce cas, trouver par CO^2 peu d'acide et beaucoup de carbure; par le sulfate diméthyl-lique, peu de carbure méthylé. C'est bien ce qui a lieu.

Pentine. Les trois expériences ont été effectuées à 130° , toutes à partir de $\text{C}^5\text{H}^9\text{Cl}$.

Dégagement d'ammoniac : 1 mol. 15 pour un rendement de 0,60.

Le gaz carbonique donne 0 mol. 15 d'acide et une grande quantité de carbure non mesurée (1).

Le sulfate diméthyl-lique donne 0 mol. 12 d'hexine β et 0,40 de pentine vrai.

Les trois expériences sont bien d'accord pour attribuer à la combinaison solide, dans le cas du pentine à 130° , la composition grossière suivante :

Dérivé sodé : 1/4 Deuxième composé : 3 4

Phénylacétylène. Toutes opérations à 110° ; à partir du dibromostyrolène (20 heures de chauffe).

Dégagement d'ammoniac : 2,30 mol., rendement ordinaire 0,55.

CO^2 donne de 0,25 à 0 mol. 30 d'acide et 0 mol. 25 environ de phénylacétylène.

Les deux opérations sont d'accord pour indiquer le présence de quantités égales des deux complexes.

Cyclohexylpropine. Opérations à 150° , à partir de $\text{C}^6\text{H}^{11} - \text{CH}^2 - \text{CBr} = \text{CH}^2$.

Le dégagement d'ammoniac est de 1 mol. 75 pour un rendement habituel de 0,87.

(1) Pour l'hexine on a 0 mol. 20 d'acide et 0 mol. 25 de carbure à 130° ; la proportion de pentine serait à peu près 0,30 à 0,40. Je ne rapproche pas les chiffres de l'hexine car les expériences n'ont pas été effectuées à la même température (NH^3 à 150° , CO^2 à 130°) elles coïncident moins bien.

Le sulfate diméthylque donne 0,68 de carbure méthylé et 0,17 de cyclohexylpropine.

Les deux opérations sont d'accord pour fixer la composition de la combinaison solide à :

Dérivé sodé : $3/4$ Deuxième composé : $1/4$

FORMULE DU DEUXIÈME COMPOSÉ

Résumons donc les propriétés du deuxième composé :

1° Il contient une molécule d'ammoniac plus une de dérivé sodé;

2° Il donne le carbure vrai par l'action de l'eau;

3° Il réagit sur le gaz carbonique sans donner d'acide, et le complexe formé régénère le carbure;

4° Il réagit sur le sulfate diméthylque; après action le carbure vrai est intact.

Les paragraphes 3 et 4 excluent toute formule où l'atome de sodium serait soudé à un carbone. On n'a donc pas un composé tel que $R - C \equiv CNa, NH^3$, avec une molécule d'ammoniac de constitution.

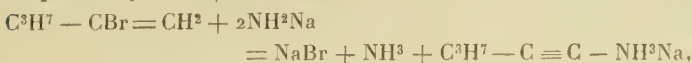
La molécule d'ammoniac ne peut être fixée sur la triple liaison. Cette éventualité est possible; mais dans ce cas, ainsi que M. Moureu l'a montré, le traitement par l'eau ne régénérerait pas le carbure.

Une formule $R - C \equiv CH, NH^2Na$, c'est-à-dire le carbure avec une molécule d'amidure de sodium, ne semble pas devoir convenir car l'amidure ne réagit pas sur le gaz CO^2 ; on ne voit pas, alors, où ce gaz pourrait se fixer.

Il me semble préférable d'admettre que ce mystérieux composé est un dérivé acétylénique du sodammonium de formule :



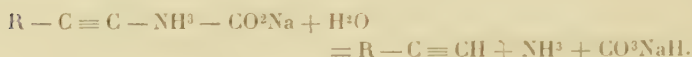
L'amidure de sodium réagirait alors sur les halogénures d'après l'équation suivante :



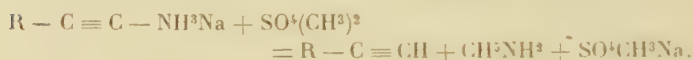
La décomposition du dérivé sodammonié par l'eau acidulée donnerait le carbure, comme pour tous les dérivés métalliques des carbures acétyléniques :



Il fixerait CO^2 entre l'atome de sodium et l'azote, la destruction du complexe par l'eau donnerait du carbamate de soude et le carbure ⁽¹⁾ ;



De même le sulfate diméthylque donnerait : le carbure, du méthylsulfate de soude et de la méthylamine ⁽²⁾ :



Il ne peut être question d'isoler ce dérivé sodammonié du mélange complexe où il prend naissance; aussi je ne puis apporter de preuves certaines; il me semble, toutefois, qu'il y a là un faisceau de présomptions suffisant pour admettre son existence. Il est certain, en tout cas, qu'il existe quelque chose qui ne réagit pas à la manière d'un dérivé sodé.

Il est possible que ce composé sodammonié ne soit pas très stable, qu'un chauffage prolongé le détruise en partie. Dans les cas, en effet où je suppose qu'il existe en forte proportion (pentine, hexine), il se forme d'abondants produits de condensation et le rendement ne dépasse guère 60 o/o; le rendement monte, au contraire, vers 90 o/o quand tout indique qu'il n'existe qu'en faible quantité.

Nous venons de voir que l'acétylénique *naissant* ne réagit

(1) Un détail qui confirme cette façon de voir est que le carbure vrai dont on retrouve des quantités si importantes dans le cas du pentine, par exemple, n'est libéré qu'après action de l'eau.

(2) Il semble bien que les choses se passent ainsi. Dans le cas du pentine, le carbure vrai, reconnaissable à son odeur violente, est mis en liberté avant le traitement par l'eau. On perçoit bien aussi l'odeur de la méthylamine, mais ce fait ne veut rien dire car il reste toujours de l'amidure en excès, et le sulfate diméthylque réagit sur l'amidure.

pas comme le carbure *libre*. Ce fait implique la conséquence suivante : la réaction de l'amidure de sodium sur un carbure éthylénique monohalogéné ne se poursuit pas en deux temps. On pouvait penser *à priori* qu'il se formerait *d'abord* le carbure acétylénique suivant l'équation :



puis que ce carbure réagirait *ensuite* sur l'amidure. Cela ne peut être car, dans cette hypothèse, c'est le dérivé sodé qui se formerait. Pour qu'il ne se forme pas il faut que l'arrachement du dernier HBr et la formation du dérivé sodammonié aient lieu en un seul temps.

Une vérification directe confirme cette manière de voir : j'ai préparé du pentine à partir du chlorure $C^3H^5 - CCl = CH^2$ dans du xylène maintenu constamment à l'ébullition. L'appareil employé était toujours le même, un mélange réfrigérant retenait les portions volatiles entraînées par l'ammoniac. Ce gaz abandonna du chlorure (éb = 88°) ou du xylène (éb = 136°) mais malgré la sensibilité du réactif cuivreux on ne put déceler des traces de pentine que vers la fin de l'opération. L'ébullition du solvant et la volatilité du carbure auraient dû permettre de saisir ce dernier s'il s'était formé intermédiairement. On pourrait alléguer que le carbure réagit très vite sur le carbure. Pour réfuter cette objection, j'ai, dans une expérience décrite plus haut, fait agir le pentine sur de l'amidure au sein de xylène à 120°; l'ammoniac entraînait du pentine, et pourtant le xylène ne bouillait pas.

CHAPITRE III

TRANPOSITIONS MOLÉCULAIRES SOUS L'INFLUENCE DE L'AMIDURE DE SODIUM

PREMIÈRE PARTIE

ACTION DE L'AMIDURE SUR LES CARBURES ACÉTYLÉNIQUES BISUBSTITUÉS

L'appareil employé est le même qu'au chapitre premier : ballon, réfrigérant ascendant, ampoule à robinet. On recueille pour dosage l'ammoniac dégagé. L'amidure doit toujours être pulvérisée avec les mêmes précautions. La température optima pour réaliser la transposition moléculaire paraît être aux environs de 160° ; elle a lieu, pour quelques carbures, dès 110° .

Pour une molécule de carbure bisubstitué, la théorie indique une molécule d'amidure (3g.) ; on prendra un léger excès (1 mol. 2) en suspension dans 300 à 400 cm³ de solvant et l'on ajoutera d'un seul coup la totalité de l'acétylénique à transformer. Il se dégage rapidement du gaz ammoniac et il se développe peu à peu une masse gélatineuse peu colorée dont la présence indique la formation du dérivé sodé ; on agite de temps à autre pour homogénéiser le contenu du ballon.

Il est utile d'opérer dans un solvant dont le point d'ébullition est plus élevé que celui du carbure cherché, si l'on veut pouvoir séparer la petite fraction de l'isomère substitué non transformée du carbure vrai.

La durée de chauffe nécessaire est assez variable ; pour les carbures acétyléniques β , il suffit en général de 2 h. à

160°⁽¹⁾ ; au bout de ce temps, le dégagement d'ammoniac montre que 75 o/o au moins du carbure sont transformés, mais la réaction est devenue très lente. Plutôt que de continuer à chauffer, il convient d'opérer de la façon suivante : on distille directement, soit à la pression atmosphérique soit dans le vide, tout ce qui passe avant le solvant ainsi qu'une partie du solvant. On récupère ainsi le bisubstitué non attaqué que l'on réserve pour une opération ultérieure. La suite des opérations est alors la même qu'au chapitre premier : on jette le contenu du ballon additionné (ou non) d'éther sur de la glace pilée, acidulée à l'acide chlorhydrique, décante et sèche soigneusement.

La distillation du liquide fournit en tête le carbure vrai évidemment exempt de tout produit parasite.

Quand il s'agit d'un composé γ substitué, la température de 160° doit être maintenue une dizaine d'heures. La suite des opérations est exactement la même que pour les carbures β , mais il reste souvent une forte proportion de substitué non isomérisé.

Le rendement de la transposition moléculaire est toujours excellent (80 o/o environ) même dans le cas des carbures γ substitués et malgré la chauffe prolongée.

DEUXIÈME PARTIE

ACTION DE L'AMIDURE SUR LES DÉRIVÉS 2, 3, 4 HALOGÉNÉS

L'opération se conduit exactement comme pour les autres halogénures ; à la fin, il convient toujours d'employer la technique précédente pour isoler, d'abord le bisubstitué formé intact, puis le carbure vrai.

(1) Il est nuisible de trop élever la température ; l'amidure fond et se rassemble en granules dont la faible surface d'attaque rend l'opération très lente.

Les halogénures 2 et 3 ne laissent, en général que peu de substitué; au contraire, les dérivés dont les halogènes sont en 4 donnent beaucoup de carbure γ substitué que l'on traite à nouveau comme il vient d'être dit.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LES CHLORURES



LE PENTINE VRAI

Les chlorures $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}^3$ et $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{CCl}^2 - \text{C}^2\text{H}^5$ ont été obtenus par l'action du pentachlorure de phosphore sur la propène; ils n'avaient jamais été isolés et seront décrits au chapitre V; leurs points d'ébullition sont : 91^0-92^0 et 131^0-132^0 .

Sur 60 g. d'amidure (théorie 46 g.) en suspension dans du xylène à 130^0 , on fait tomber, goutte à goutte, un mélange de 36 g. du monochlorure et de 21 g. du dichlorure. On chauffe ensuite 5 heures à l'ébullition. Au bout de ce temps, le dégagement d'ammoniac est devenu extrêmement lent; il est au total de 1 mol. 05 pour une molécule de monochlorure.

Le contenu du ballon est distillé directement; le front de cette distillation est 132^0 ; il n'y a donc plus de pentine β .

L'ammoniac dégagé abandonne dans un mélange réfrigérant un peu de xylène, puis :

1^o 4 à 5 g. de chlorure éthylénique;

2^o 1 à 1 g. 5 de pentine substitué $\text{C}^2\text{H}^5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$ passant vers 50^0 (théorie 55^0). Il n'y a pas de pentine vrai.

La nature du liquide passant vers 50^0 est identifiée par le précipité blanc qu'il donne rapidement avec le réactif mercurique; ce liquide est en trop faible quantité pour être purifié; une analyse n'est pas possible.

Les opérations habituelles donnent 10 g. de pentine vrai passant à 40^0 . Le rendement est de 30 o/o environ.

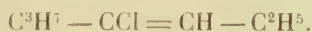
Remarques. — 1^o La transposition moléculaire du pen-

tine β est presque totale à 130° en 5 heures malgré la volatilité du carbure ;

2° Le fait que l'on ne trouve pas de pentine vrai dans le ballon refroidi, malgré l'ébullition du xylène, semble indiquer que la transposition et la formation du dérivé sodé se font en même temps ;

3° J'ai décrit, au chapitre premier, l'action de l'amidure sur la fraction 91°-92° dérivée de la méthyl-n-propylcétone ; les détails d'expériences sont les mêmes que dans l'opération précédente. Ce fait est un de ceux qui me portent à identifier la fraction 91°-92° de la méthyl-propylcétone avec la fraction 91°-92° de la propione (chapitre V).

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE CHLORURE



L'HEPTINE VRAI $\text{C}^3\text{H}^{11} - \text{C} \equiv \text{CH}$ ET L'HEPTINE γ $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}^2\text{H}^5$.

Le chlorure $\text{C}^3\text{H}^7 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{C}^2\text{H}^5$ provient de l'action de PCl^5 sur la butyrene.

70 g. de ce chlorure sont traités par 50 g. d'amidure (théorie 40) en suspension dans du pseudo-cumène. On chauffe environ 5 heures à 140°. Au bout de ce temps, le dégagement d'ammoniac est devenu très lent ; on distille directement ce qui passe avant le pseudo-cumène, puis un peu de ce solvant et l'on recueille, après fractionnement, 20 g. de liquide ne précipitant pas le chlorure cuivreux. Ce liquide distille à 106°-107°. Il s'agit bien de l'heptine γ pour lequel M. Béhal indique 105°-106° (1).

Cet heptine γ ne doit contenir que peu de son isomère β , car, d'une part, le point d'ébullition de cet isomère est 111°-113° (2), d'autre part, il doit être isomérisé très vite. A la vérité, je n'ai pas vérifié explicitement ce dernier point, mais

(1) BÉHAL, *Ann. Chim.* (6), t. XV, p. 415.

(2) BÉHAL, *Ann. Chim.* (6), t. XV, p. 427.

ses homologues immédiatement supérieurs : l'octine ξ et le nonine ζ sont beaucoup plus vite transformés que l'heptine γ .

Après traitement habituel du contenu du ballon, on trouve de 7 à 8 g. d'heptine vrai distillant à 100°.

Remarques. — 1° On trouve donc, environ 40 o/o d'heptine γ et 15 o/o d'heptine vrai ;

2° La technique opératoire permet d'obtenir ces deux carbures séparément et purs.

Voici les constantes de l'heptine γ obtenu :

Point d'ébullition : 106°-107°.

Indice $n_D^{19} = 1,423$

Densité $d_{19} = 0,765$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 32,44

Rm trouvée : 32,60.

ACTION DE L'AMIDURE SUR L'HEPTINE γ

10 g. de l'heptine précédemment préparé ont été chauffés avec de l'amidure à 170° dans du pseudo-cumène. Au bout de quatre heures, on arrête et l'on distille ; on retrouve par cette distillation préalable environ 4 g. d'heptine non transformé, puis, après le traitement habituel, 3 à 4 g. d'heptine vrai.

Le rendement de l'opération se tient entre 70 et 80 o/o ; il est difficile à mesurer sur de si faibles quantités.

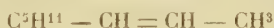
ACTION DE L'AMIDURE SUR L'OCTANE DIBROMÉ



Il s'agissait d'obtenir l'octine vrai à partir de l'alcool octylique secondaire $C^8H^{13} \text{---} CHOH \text{---} CH^3$. Cet alcool a été déshydraté par le chlorure de zinc ce qui a donné un octylène C^8H^{16} .

La déshydratation est d'excellent rendement ; elle a été conduite de la façon suivante : dans un ballon muni d'une ampoule à robinet et d'une colonne à distiller, on met 30 g. environ de chlorure de zinc ; on chauffe et l'on ajoute 200 g. d'alcool par petites portions. On règle la flamme du gaz de telle sorte qu'un thermomètre placé en haut de la colonne se tienne entre 110° et 120° ; il distille alors un mélange d'eau et d'octylène. On sèche et rectifie ; le carbure C^8H^{16} passe à 124° - 125° . Rendement de 90 o/o.

On sait que les déshydratations par le chlorure de zinc donnent souvent lieu à des transpositions moléculaires ; aussi l'octylène obtenu est certainement un mélange. Il est vraisemblable que dans ce mélange, le carbure



dont la double liaison est en 2.3., domine. On fixe deux atomes de brome sur la double liaison et l'on obtient, avec un rendement de 85 o/o, un octane dibromé bouillant à 106° sous 11 mm. ⁽¹⁾.

Par suite de l'incertitude sur la position des atomes de brome, le passage de l'octane dibromé à l'octine vrai a été réalisé suivant trois processus distincts :

1^o Actions successives de la potasse sur le dibromure, puis de l'amidure sur le mélange d'octines obtenu ;

2^o Action directe de l'amidure sur le dibromure ;

3^o Action simultanée de la potasse et de l'amidure : une première molécule d'acide halogéné est enlevée par la potasse, la seconde par l'amidure.

Il résultera de ces trois expériences :

a) *Que l'octylène C^8H^{16} contient une très faible quantité*

⁽¹⁾ Il existe dans la littérature chimique un octane dibromé 1.5 (un brome primaire, un brome secondaire) bouillant à 123° - 129° sous 11 mm. (BRAUN-SCHMITZ, *Ber. d. D. G.*, t. XXXIX, p. 4367). Le dibromure dont il est question, bouillant beaucoup plus bas, ne doit pas avoir de brome primaire.

d'octylène α , mais qu'il en contient ; beaucoup d'octylène β et une notable quantité d'octylène γ ;

b) Que les octines β et γ sont transformées en octine vrai par l'amidure ;

c) Que l'amidure donne lieu, sur l'octane dibromé, à la réaction parasite déjà signalée et conduisant à l'octylène.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LES CARBURES PROVENANT DU TRAITEMENT PAR LA POTASSE

Le dibromure est donc traité par 4 fois la quantité nécessaire de potasse alcoolique à 120° pendant 12 heures. L'opération ne donne qu'un faible rendement en carbures acétyléniques : ils distillent de 134° à 136° (octine vrai 126°, octine β 136°-137°, octine γ 131°-131°5) et ne précipitent que très faiblement le chlorure cuivreux ammoniacal. Le fait qu'il y a des traces de carbure vrai montre que l'octylène contenait une petite portion d'octylène- α . Cette fraction 134°-136° est étendue d'éther et agitée avec du chlorure cuivreux pour enlever l'octine vrai, puis traitée par un excès d'amidure dans le pseudo-cumène à 150°.

Il se dégage de l'ammoniac ; quand, au bout de deux heures, le dégagement paraît très faible, on distille le contenu du ballon et l'on isole environ un tiers du liquide primitif non transformé de 134° à 135°. Le dérivé solide donne ensuite les deux autres tiers d'octine de 125° à 127°.

Il y a donc eu isomérisation très nette ; toutefois, nous traiterons plus loin, exactement dans les mêmes conditions, de l'octine- β de synthèse ; il sera, lui, presque complètement isomérisé dans le même temps. Cette plus grande résistance à la transformation semble indiquer que ce premier tiers contient autre chose que de l'octine- β .

La fraction difficile à isomériser est toutefois un octine ; en effet, chauffé 3 nouvelles heures à 170° avec de l'amidure, elle précipite alors le chlorure cuivreux et distille à 129°. Il

s'agit vraisemblablement d'octine- γ ; la troisième expérience confirmera cette façon de voir.

ACTION DE L'AMIDURE SUR L'OCTANE DIBROMÉ

Le phénomène est, dans ce cas, plus compliqué. On obtient, en effet, de l'octine- α , de l'octine- γ mélangé avec un peu d'octine- β et du β -octylène parce que l'on a affaire à un dibromure de la forme $-\text{CHBr}-\text{CHBr}-$.

170 g. d'octane dibromé sont traités par 100 g. d'amidure (théorie 80) en suspension dans du pétrole (fraction B). Le dégagement d'ammoniac est extrêmement rapide, il est de 2 mol. 30 par molécule de dibromure au bout de 3 heures $1/2$ de chauffe à 160° . Le contenu du ballon a fortement noirci.

On arrête, distille dans le vide et l'on recueille, après rectification 42 g. d'un liquide qui passe de 125° à 137° .

Le contenu du ballon, additionné d'éther, subit le traitement habituel : il donne un liquide très coloré contenant d'abondants produits de condensation. On en tire 14 g. d'octine vrai.

Etude de la fraction 125° - 137° . — (Les quantités vont être rapportées à une molécule de dibromure).

La fraction 125° - 137° représente 0 mol. 55 ; une rectification soignée en tire :

1^o 2 fractions 125° - 126° et 126° - 127° représentant ensemble 0 mol. 35.

La fraction 125° - 126° a pour indice et densité :

$$d_{20} = 0,725 \qquad n_D^{20} = 1,419$$

la densité est trop faible pour être celle d'un acétylénique ; j'ai en effet trouvé par ailleurs :

$$\begin{aligned} \text{pour l'octine-}\alpha \quad d_{20} &= 0,762 \\ \text{pour l'octine-}\beta \quad d_{20} &= 0,785, \end{aligned}$$

mais elle coïncide avec celle qui est indiquée pour un octylène bouillant à $124^{\circ}5-125^{\circ}$:

$$d_{17} = 0,723 \quad \text{indice } n_D^{17} = 1,413.$$

2° Diverses fractions jusqu'à 137° .

Les deux premières fractions sont vraisemblablement formées en majeure partie d'octylène, les secondes, d'octine-3. Pour vérifier cette hypothèse, le tout est alors chauffé à nouveau avec de l'amidure à 160° pendant 3 heures. Les portions non fixées sur l'amidure sont d'abord distillées, puis le contenu du ballon détruit par l'eau acidulée ; on obtient :

1° 5 g. d'octine vrai $126^{\circ}-127^{\circ}$;

2° 30 g. passant cette fois de 125° à 128° .

Une rectification soignée donne, de cette deuxième partie, une grosse portion $125^{\circ}-125^{\circ}5$ et une petite vers $130^{\circ}-131^{\circ}$.

La fraction $125^{\circ}-125^{\circ}5$ est bien de l'octylène :

Analyse :

	Calculé pour octylène	Calculé pour octine	Trouvé
C. . . .	85,72	87,28	85,80
H. . . .	14,28	12,72	14,08

L'indice et la densité qui sont :

$$d_{20} = 0,728 \quad n_D^{20} = 1,418$$

coïncident bien avec les constantes de l'octylène. Il n'y a donc pas de doute. La densité est un peu trop forte, le pourcentage d'hydrogène trop faible ; cela indique qu'il reste, vraisemblablement, un peu d'octine.

En résumé les 0 mol. 55, non fixées sur l'amidure, lors de la première action de ce réactif, contenaient, en tenant compte des pertes :

Octylène : 0 mol. 40

Octines substitués : 0 mol. 15.

Ces 0 mol. 15 d'octine substitué ont donné 0 mol. 07 d'octine vrai dans le deuxième traitement par l'amidure, le reste n'a pas été transformé ; ce reste constitue la petite portion

distillant vers 130°-131°. Nous retrouvons, ici comme dans l'expérience précédente, une fraction difficile à isomériser; je démontrerai dans l'expérience suivante, qu'il s'agit d'octine- γ .

Finalement, le bilan du traitement de l'octane dibromé par l'amidure s'établit ainsi :

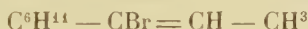
Octine vrai : 0 mol. 25

mélange octines β et γ , surtout γ : 0 mol. 08.

Octylène : 0 mol. 40.

Il se forme donc une grosse quantité d'octylène; cette production parasite est désastreuse pour la préparation de l'octine; on peut l'éviter. C'est ce qui est fait dans l'expérience suivante.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE



On évitera la formation d'octylène en enlevant d'abord une molécule d'hydracide à l'octane dibromé par la potasse alcoolique. On fait, pour cela, tomber un petit excès de potasse alcoolique dans le dibromure en solution alcoolique bouillante. Le rendement est excellent : 80 0/0. Le monobromure bout à 67° sous 10 mm. ou à 183°-184° sous 750 mm. ⁽¹⁾, son indice et sa densité sont :

$$d_{18} = 1,132$$

$$n_D^{18} = 1,468.$$

183 g. de ce bromure ont été traités par 80 g. d'amidure (théorie 75 g.) en suspension dans du pétrole (fraction B) à 150°. Le dégagement d'ammoniac est extrêmement rapide, il s'arrête environ une heure après la dernière addition de bromure, il est à ce moment de 1 mol. 45. On chauffe encore une heure; le contenu du ballon se colore peu. On le distille sous un vide de 130 mm. et on isole ainsi tout ce qui n'est

⁽¹⁾ RUBIEN, *Liebigs annalen*, t. CXLIII, p. 298.

pas fixé sur l'amidure. La fraction non fixée pèse 32 g. après rectification et passe de 131° à 134°.

Le traitement habituel donne ensuite 45 g. d'octine vrai distillant à 126°.

La fraction 131°-134° qui n'a pas subi de transposition moléculaire est reprise par l'amidure pendant trois heures à 160°.

On obtient : 5 g. d'octine vrai fixé par l'amidure,

25 g. de liquide non fixé qui distille cette fois de 131° à 132°.

Analyse de la portion 131°-131°5 :

	Calculé pour octine	Trouvé
C. . . .	87,27	87,5
H. . . .	12,73	12,85
		100,35

Densité : $d_{21} = 0,755$

Indice : $n_D^{21} = 1,430$.

Réfraction moléculaire :

R_m théorique : 38,04

R_m trouvée : 38,70.

Il s'agit donc d'un octine, mais ce ne peut être l'octine-ξ, car celui-ci bout à 136°-137° et est isomérisé presque intégralement en trois heures à 180°. Il faut donc que ce soit l'octine-γ



mélangé vraisemblablement de l'octadiène



La réfraction moléculaire est en effet trop forte, celle d'un octine est 38°04, celle d'un octadiène : 39°14. La réfraction trouvée s'accorde avec celle d'un mélange de ces deux carbures.

ACTION DE L'AMIDURE SUR L'OCTINE-γ

22 g. d'octine γ sont chauffés pendant 9 heures à 170° avec

de l'amidure dans du pétrole. On trouve alors suivant la technique habituelle :

10 g. d'octine vrai bouillant à 126°.

9 g. 5 d'octine- γ non transformé bouillant à 131°-132°.

L'octine- γ est donc, lui aussi, transformé en octine vrai, mais la transformation est très lente comme dans le cas de l'heptine- γ .

Au total, la quantité d'octine vrai obtenue est de 60 g. soit un rendement de 55 o/o.

Il est à remarquer que l'amidure permet aussi de préparer l'octine- γ exempt d'octines- α et β grâce au procédé employé. Ce carbure n'avait jamais été isolé.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE β -PHÉNYLPROPINE



Ce carbure bisubstitué a été préparé par l'action de la potasse sur le bromure $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{CBr} = \text{CH}^2$. La potasse ne donne, dans ce cas, pas de trace de carbure vrai. Le β -phénylpropine bout à 70° sous 11 mm., à 76° sous 16 mm.

9 g. de ce carbure ont été soumis à l'action de l'amidure en suspension dans du toluène à 110°. Le dégagement d'ammoniac est rapide ; au bout de deux heures la réaction semble terminée. On recueille une quantité d'ammoniac égale à 75 o/o de la quantité théorique. Après destruction du dérivé sodé, on obtient 6 g. de liquide passant à 65°5-66° sous 14 mm., précipitant le chlorure cuivreux ammoniacal. Ce liquide est bien le phénylpropine vrai $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{CH}$, dont le point d'ébullition est 59°-60° sous 9 mm., 67° sous 15 mm. (chapitre premier).

Remarque 1. — Le point d'ébullition, très net et bien différent de celui du carbure substitué, montre que la transposition est complète, mais le mode opératoire employé ici ne permet pas une analyse aussi complète que la technique utilisée dans les autres cas.

Remarque 2. — Le $\frac{2}{3}$ phénylpropine s'isomérise par l'amidure beaucoup plus facilement que les autres carbures $\frac{2}{3}$; j'ai déjà rapproché cette facilité d'autres particularités (chapitre premier).

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE CHLORURE

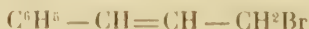


On sait que l'allure d'une cétone est souvent quelque peu modifiée quand le groupement fonctionnel $\text{C} = \text{O}$ est directement soudé sur un noyau aromatique. Une cétone acyclique en $—\text{CO}—\text{C}^2\text{H}^5$ conduisant à l'acétylénique vrai par l'emploi de PCl^5 et de l'amidure, il s'agissait de savoir si la propiophénone $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CO} - \text{C}^2\text{H}^5$ donnerait le phénylpropine vrai.

Elle ne le donne pas ; non seulement elle ne donne pas d'acétylénique vrai, mais il n'y a pas non plus de carbure substitué. Il se forme uniquement des produits de condensation.

50 g. de chlorure $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{CH}^3$ dérivé de la propiophénone par PCl^5 (chapitre V), ont été traités dans le toluène par l'amidure débarrassé d'huile de vaseline. On chauffe 4 heures à 110° ; il se dégage une molécule d'ammoniac par molécule de chlorure, puis le dégagement s'arrête ; le contenu du ballon noircit fortement. Après traitement habituel, on ne trouve, à la distillation, que des traces de phénylpropine vrai vers 70° sous 15 mm. Il n'y a pas non plus de substitué, mais il reste dans le ballon une masse abondante semi-solide qui n'a pu être distillée, ni cristallisée. Elle commence à distiller avec décomposition vers 350° sous 11 mm. ou vers 300° sous $1/2$ mm.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE BROMURE



Le bromure $\text{C}^6\text{H}^5 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^2\text{Br}$ est l'éther bromhy-

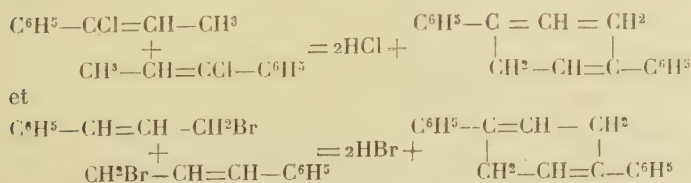
drique de l'alcool cinnamique, il doit conduire à un allénique par perte d'une molécule d'acide halogéné. Il s'agissait de voir si l'allénique pouvait être transformé en phénylpropine vrai. Je n'ai obtenu par l'amidure ni allénique ni acétylénique vrai, mais, comme dans le cas précédent, un abondant produit de condensation.

L'alcool cinnamique a été éthérifié par le gaz bromhydrique en solution acétique. Le résultat de l'éthérification, lavé à l'eau, est abandonné pendant plusieurs jours sur du chlorure de calcium en solution étherée. L'alcool cinnamique en excès s'élimine ainsi complètement et, après évaporation de l'éther, le bromure cristallise. Purifié sur assiette poreuse, il fond à 29° (1).

Lors de son traitement par l'amidure, au sein du toluène à 110°, il s'est dégagé une molécule d'ammoniac par molécule de bromure.

Il ne s'est formé que des traces de phénylpropine vrai décelées par le chlorure cuivreux, puis un abondant résidu semi-solide. J'ai essayé de le distiller sous 1/2 mm., il y a décomposition avec un début de distillation vers 250°-300°.

Il existe un parallélisme entre cette opération et la précédente. Les points de départ sont deux composés isomères (à l'halogène près : chlore au lieu de brome) ; l'allure des deux réactions est identique ; les résultats se ressemblent fort, peut-être sont-ils les mêmes. Ce fait s'expliquerait dans le cas d'un départ de deux molécules d'hydracide entre les atomes de carbone 1 et 3 des chaînes latérales de deux molécules de bromure. Ces départs formeraient une chaîne fermée en C⁶ :



(1) KLAGES et KLENK, *Ber. d. D. G.*, t. XXXIX, p. 2553.

Les deux dérivés halogénés conduiraient au même carbure C^6H^6 .

Une chaîne fermée en C^6 est évidemment possible, elle serait dihydrobenzénique, donc pas très stable. Si l'halogène se trouve sur le deuxième atome de carbone, la chaîne ne peut plus se fermer aussi facilement; il y a donc plus de chances pour que le carbure acétylénique se forme. Nous avons vu, en effet, que le bromure $C^6H^7Br - CH^2Br - CH^3$, isomère des deux précédents, donne le phénylpropine vrai.

ACTION DE L'AMIDURE SUR LE DIBROMURE



Il s'agissait de passer de l'alcool secondaire



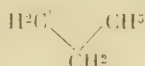
au cyclohexylacétylène. L'alcool a été obtenu par action de l'aldéhyde éthylique sur le bromure de cyclohexylmagnésium, puis il fut déshydraté par le chlorure de zinc. Il conduit ainsi, à un carbure éthylénique C^6H^{14} , bouillant à 135° - 136° , déjà préparé par MM. Sabatier et Mailhe ⁽¹⁾ qui n'indiquent pas sa constitution. Il est peu probable que la double liaison soit au bout de la chaîne latérale, c'est-à-dire que l'on ait : $C^6H^{14} - CH = CH^2$; la déshydratation des alcools secondaires $R - CH^2 - CHOH - CH^3$ s'effectuant, en effet, de préférence dans le sens d'un éthylénique- β $R - CH = CH - CH^3$.

La formule la plus probable est :



Toutefois, étant donnée la facilité avec laquelle le noyau du cyclohexane perd une molécule d'eau ou d'acide bromhydrique, le composé :

(1) SABATIER et MAILHE, *Ann. Chim.* (8), t. X, p. 838.



n'est pas complètement invraisemblable.

2 atomes de brome ont été fixés, à 0° en solution acétique, sur ce carbure éthylénique. Le dibromure obtenu est peu stable et perd facilement une molécule d'acide bromhydrique à la distillation.

Sur 30 g. d'amidure en suspension dans du pseudocumène à 160°, on fait tomber 48 g. de ce bromure. Le dégagement d'ammoniac est, dès le début, extrêmement rapide (il n'a pas été mesuré); le contenu du ballon noircit fortement.

Après traitement habituel, on obtient un liquide très coloré et d'abondants produits solides de condensation. Il est nécessaire de centrifuger la masse pour en séparer le liquide.

La distillation donne 10 g. d'un liquide passant une première fois de 134° à 137°. Il ne s'y trouve qu'une petite quantité de cyclohexylacétylène dont M. Darzens fixe le point d'ébullition à 130° (1).

On élimine l'acétylénique par le chlorure cuivreux; il reste alors, un liquide bouillant à 136°-137°. Il s'agit d'un éthylénique C^8H^{14} .

Analyse :

	Calculé pour acétyl.	Calculé pour éthylénique	Trouvé
C. . . .	88,89	87,28	86,7
H. . . .	11,11	12,72	12,7
			99,4

Densité $d_{17} = 0,831$

Indice $n_D^{17} = 1,460$.

(1) DARZENS et ROST, *Comptes rendus*, t. CXLIX, p. 682.

Réfraction moléculaire :

R_m théorique pour C^6H^{14} : 36,25 R_m trouvée : 36,40.

Nous retrouvons une fois de plus, un carbure éthylénique dans l'action de l'amidure sur un dibromure de la forme $R - CHBr - CHBr - R'$; mais, alors que dans le cas du dibromostyrolène, il n'y avait que peu de styrolène (10 0/0 contre 40 de phénylacétylène), que, dans le cas de l'octane dibromé, les proportions d'octine et d'octylène s'équilibraient à peu près, l'amidure ne crée guère, ici, que la double liaison.

Ce fait ne permet pas de trancher entre les formules possibles. Il autorise toutefois, à éliminer la première $C^6H^{14} - CH = CH^2$. Peut-être la dernière s'accorde-t-elle mieux avec ce que nous savons sur la façon d'agir de l'amidure de sodium.

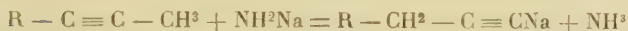
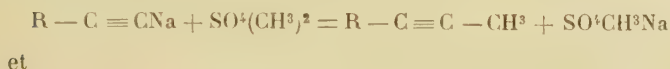
Comme pour les deux dibromures déjà cités, j'ai essayé d'entraver la formation d'éthylénique en enlevant un premier HBr par la potasse, puis, en traitant, le bromure éthylénique par l'amidure. Malheureusement, l'action de la potasse ne conduit pas aisément à un composé défini : j'ai dû renoncer à le traiter par l'amidure.

On trouvera au chapitre suivant : Méthode de récurrence, 5 autres exemples de transpositions moléculaires.

CHAPITRE IV

MÉTHODE DE RÉCURRENCE

J'ai exposé plus haut l'essentiel, je rappelle les deux équations qui la traduisent :



Au chapitre II j'ai indiqué la technique de la sodation des carbures acétyléniques vrais, au chapitre III la marche d'une transposition moléculaire par l'amidure. Il me reste dans ce chapitre à parler de la méthylation du dérivé sodé.

L'iodure de méthyle a été rejeté parce qu'il est trop volatil et qu'il exige une température trop élevée (130°), température qui impose le tube scellé. D'autre part, il n'y a pas intérêt à introduire de l'iode dans une réaction organique; on sait combien il est peu facile d'éliminer totalement cet halogène; enfin l'iodure de méthyle est coûteux.

Marche d'une opération. Une molécule de carbure vrai est sodée dans 800 à 1000 cm^3 d'éther anhydre par un léger excès d'amidure (un léger excès ne gêne pas). On chasse l'ammoniac dissous par ébullition au bain-marie. L'appareil employé est toujours le même : un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet.

On fait tomber goutte à goutte un excès de sulfate diméthylique (1,25 à 1 mol. 40) fraîchement distillé. Quoique la réaction dégage une grande quantité de chaleur, elle tarde quelquefois à se déclancher, puis elle s'emballe; il est bon, pour éviter cet accident, de ne pas refroidir au début et

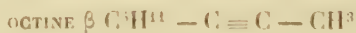
d'agiter constamment. Après le déclanchement, il est utile de refroidir le ballon par un bain d'eau.

La masse blanche, déjà pâteuse, du dérivé sodé devient de moins en moins fluide; il faut l'agiter constamment; elle ne se colore pas si le sulfate diméthylque est pur. Dans ces conditions, l'excès d'amidure ne réagit pas ou réagit beaucoup plus lentement et seulement après le dérivé sodé.

On chauffe une heure au bain-marie pour achever la réaction, puis le contenu du ballon est jeté sur de la glace. On obtient, ainsi, une solution étherée contenant : 1° une portion du carbure vrai initial non altéré ; 2° le bisubstitué cherché, 3° du sulfate diméthylque en excès.

Le sulfate est détruit par agitation de la solution avec de l'eau tiède pendant une demi-heure, puis avec de l'eau tiède légèrement ammoniacale; la solution étherée est lavée à l'eau, séchée et rectifiée. La séparation de la petite quantité de carbure vrai est aisée, il y a de 25° à 40° entre son point d'ébullition et celui du bisubstitué formé. On peut, d'ailleurs, en retirer les dernières traces par le chlorure cuivreux, mais ce n'est pas utile.

Remarque. Si on n'enlève pas, au préalable, l'huile de vaseline de l'amidure, elle risque de retenir une fraction notable du produit cherché; en général je me suis débarrassé de cette huile.



21 g. d'heptine ont été sodés dans l'éther anhydre par 10 g. d'amidure, privé d'huile. On ajoute 40 g. de sulfate diméthylque (théorie 28 g.).

On obtient finalement : 6 g. d'heptine non attaqué (éb. = 100°), et 14 g. d'octine substitué $C^5H^{11} - C \equiv C - CH^3$. La proportion de carbure vrai est forte; ce fait, qui tient à une trop faible quantité d'amidure, ne se reproduira pas dans les expériences suivantes.

Les constantes de l'octine substitué sont :

Point d'ébullition : 135°5-137°.

Densité $d_{17} = 0,787$

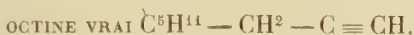
Indice $n_D^{17} = 1,437$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 37,04

Rm trouvée : 37,00

Le rendement, en tenant compte de l'heptine récupéré, est de 80 o/o environ.



12 g. de l'octine précédent ont été traités par 6 g. d'amidure dans du pseudo-cumène à 150°. Au bout d'une heure et demie, il ne se dégage plus d'ammoniac. On distille directement : la distillation débute vers 160°, il ne reste donc plus que très peu d'octine β .

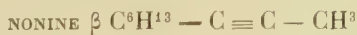
Le traitement habituel donne 9 g. 5 d'octine vrai dont les constantes sont les mêmes que celles de l'octine préparé directement :

Point d'ébullition 126°.

Densité $d_{19} = 0,760$ (direct. : 0,762)

Indice $n_D^{19} = 1,424$ (direct. : 1,426)

Rendement : 80 o/o environ.



42 g. d'octine vrai ont été sodés dans l'éther anhydre par 20 g. d'amidure (théorie 16 g.), privé d'huile de vaseline. On a ajouté 60 g. de sulfate diméthylque et l'on a obtenu, après les opérations habituelles :

5 g. d'octine vrai non transformé soit 12 o/o.

33 g. de nonine β

soit 70 o/o.

Rendement : 80 o/o.

Le nonine β bout à 158°5 sous la pression atmosphérique, à 161°, température corrigée.

Densité $d_{21} = 0,768$	Indice $n_D^{21} = 1,434$
Réfraction moléculaire :	
Rm théorique : 41,65	Rm trouvée : 42,10

Analyse :

	Calculé pour C^8H^6	Trouvé
H	12,90	12,9
C	87,10	87,8
		100,7

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, non acétylénique. Le mélange des nonines avait été préparé, mais on n'en avait pas extrait les composants purs. Le nonine β était inconnu jusqu'à présent.

NONINE VRAI $C^8H^6 - C \equiv CH$

18 g. de nonine β ont été traités par l'amidure à 160° pendant deux heures au sein du pétrole (fraction B 180° - 220°).

Au bout de ce temps, on isole la fraction non transformée qui est de 2,5 g., puis après traitement habituel 13 g. de nonine vrai. Le rendement est de 83 o/o.

Le nonine vrai bout à 149° sous la pression atmosphérique (151° température corrigée) Il n'avait jusqu'ici été préparé que par MM. Meunier et Desparmets qui lui assignent 157° - 160° comme point d'ébullition. Ces nombres sont certainement trop élevés. En effet, d'un côté le mode opératoire employé me garantit la pureté de mon carbure (au point de vue du mélange avec son isomère); d'autre part, le nombre que je propose s'accorde bien avec la suite des points d'ébullition des carbures vrais depuis le pentine. Ces points sont : 40° , 72° , 100° , 126° , 149° ; les intervalles vont en décroissant régulièrement : 32,28; 26,23.

Voici l'indice et la densité :

Densité $d_{40} = 0,760$	Indice $n_D^{20} = 1,423$
--------------------------	---------------------------

Réfraction moléculaire :

R_m théorique : 41,65

R_m trouvée : 41,60

Analyse :

	Calculé pour C ⁶ H ¹⁶	Trouvé
C	87,10	86,70
H	12,90	12,85
		99,55

C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, non acétylénique, présentant tous les caractères des carbures acétyléniques vrais.

LE CYCLOHEXYLBUTINE β C⁶H¹¹ — CH² — C $\equiv$ C — CH³

Deux méthodes, quelque peu distinctes, ont été suivies dans la préparation de ce composé.

1° On a employé le mode habituel décrit au début de ce chapitre.

2° Pour gagner du temps, le produit brut de l'action de l'amidure sur le bromure C⁶H¹¹ — CH² — CBr = CH² a été traité par le sulfate diméthylque. On a vu que ce produit brut est un mélange du dérivé sodé et d'un dérivé sodammonié. Dans le cas où ce dernier est prépondérant, on ne peut songer à employer le deuxième mode opératoire (voir le cas du pentine, chapitre II). Ici, au contraire (chapitre premier) le dégagement d'ammoniac, qui est de 1 mol. 80, porte à croire que la proportion de dérivé sodé est grande. L'expérience a confirmé l'hypothèse, comme nous allons le voir.

Première opération. 122 g. de cyclohexylpropine (une molécule, sont sodés par 50 g. d'amidure dans 1 000 cm³ d'éther anhydre. On termine la sodation par ébullition au bain-marie; malgré cela, le dégagement d'ammoniac n'est que de 1 mol. 85 (1). Pourtant l'éther, surnageant le dérivé

(1) Cette constatation est générale.

sodé, ne précipite plus les réactifs des acétyléniques. L'ammoniac étant éliminé, on ajoute 160 g. de sulfate diméthyllique (1 mol. 25). On termine par les opérations décrites et l'on distille dans le vide. L'amidure n'avait pas été débarrassé d'huile de vaseline : pour éviter qu'une portion du carbure désiré ne reste dans cette huile, on ajoute à la fin de la distillation, 50 cm³ de pétrole (fraction C 105°-125° sous 15 mm. et l'on peut avoir ainsi la totalité de l'acétylénique.

On obtient :

8 g. soit 0 mol. 065 de cyclohexylpropine vrai à 54°-55° sous 14 mm.; 105 g. soit 0 mol. 78 de cyclohexylbutine β bouillant à 79° sous 17 mm. ou à 77° sous 14-15 mm.

Les 8 g. de cyclohexylpropine servent à une nouvelle opération ; le rendement réel est donc 83 o/o.

Deuxième opération. Sur 80 g. d'amidure (théorie 70 g.) en suspension dans 500 cm³ de pétrole porté à 155° (fraction C), on laisse tomber peu à peu 180 g. de bromure $C^6H^{11}-CH^2-CBr\equiv CH^2$, et l'on conduit l'opération comme il a été décrit au chapitre premier.

La réaction terminée, on élimine l'ammoniac dissous en faisant dans le ballon un vide moyen ; puis, après refroidissement, on ajoute 500 cm³ d'éther anhydre. A partir de ce moment on applique le mode opératoire habituel à la méthode de récurrence, avec un excès de sulfate (150 g. au lieu de 115 g.).

La distillation donne finalement :

1° 18 g. soit 0 mol. 17 par molécule de bromure, de cyclohexylpropine.

2° 80 g. soit 0 mol. 67, par molécule de bromure, de β -cyclohexylbutine.

Le rendement est de 84 o/o. Si l'on exprime, ce qui est logique, les rendements des deux opérations par rapport au point de départ, le bromure $C^6H^{11}-CH^2-CBr\equiv CH^2$, ils sont respectivement :

dans la première expérience : 72 o/o.

dans la seconde expérience : 80 o/o.

Le deuxième procédé est donc plus rapide et d'un meilleur rapport.

Le β -cyclohexylbutine n'était pas connu jusqu'ici ; c'est un liquide incolore, d'odeur agréable, fruitée. Il bout à 77° sous 14 mm. à 79° sous 17 mm., ses constantes sont :

Densité $d_{20} = 0,855$ Indice $n_D^{20} = 1,471$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 44,15 Rm trouvée : 44,35

Analyse :

	Calculé pour $C^{10}H^{16}$	Trouvé
C. . . .	88,24	88,20
H. . . .	11,76	11,75
		99,95

LE CYCLOHEXYLBUTINE VRAI $C^6H^{14} - (CH^2)^2 - C \equiv CH$

Il a été obtenu par l'isomérisation du précédent, dont 215 g. sont traités par 80 g. d'amidure dans 700 cm³ de pétrole (fraction C). On chauffe 3 heures à 160°. Ce carbure est difficile à transformer; au bout de 3 heures, le dégagement d'ammoniac n'est que 0 mol. 70 (par molécule). Il n'y a pas lieu de chauffer à plus haute température, car l'amidure s'agglomérerait en petites boules et l'action deviendrait extrêmement lente. On ne gagne pas, non plus, à augmenter la durée de chauffe. On distille alors dans le vide sur le dérivé sodé qui forme, dans le ballon, une masse gélatineuse et l'on recueille 40 g. de carbure β non transformé.

Ces 40 g. sont à nouveau traités de manière identique et finalement on aboutit à :

8 g. (0 mol. 06) de β -cyclohexylbutine non transformé,
165 g. (1 mol. 21) de cyclohexylbutine vrai.

Le rendement réel est 80 o/o.

Ce carbure vrai n'avait pas encore été obtenu : il bout à 70° sous 17 mm. C'est un liquide incolore, d'odeur agréable, de densité et d'indice :

Densité $d_{20} = 0,845$

Indice $n_D^{20} = 1,4615$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 44,15

Rm trouvée 44,20

Il précipite en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal ; comme il est très peu soluble dans l'eau, le précipité est lent à se former. Il donne avec le nitrate d'argent un précipité de formule $C^{10}H^{15}Ag$, NO^3Ag peu soluble dans l'alcool, même bouillant :

Dosage d'argent : calculé : 52,3 o/o, trouvé 51,8 o/o.

Analyse :

	Calculé pour $C^{10}H^{16}$	Trouvé
C.	88,26	88,40
H.	11,76	11,80
		100,20

LE β -CYCLOHEXYLPENTINE $C^6H^{11} - (CH^2)^2 - C \equiv C - CH^3$

136 g. (1 mol.) du cyclohexylbutine vrai sont sodés par 55 g. d'amidure, exempt d'huile, dans l'éther anhydre. Dégagement d'ammoniac : 0 mol. 84. On ajoute 160 g. de sulfate diméthylique (1 mol. 25).

On obtient finalement :

1° 6 g. (0 mol. 045) du cyclohexylbutine initial ;

2° 123 g. (0 mol. 82) de cyclohexylpentine- β .

Le rendement réel est donc 85 o/o.

Ce carbure n'avait pas été obtenu jusqu'ici. C'est un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'anis ; il bout à 93°-93°5 sous 17 mm., ses constantes sont :

Densité $d_{20} = 0,857$

Indice $n_D^{20} = 1,4710$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 48,75

Rm trouvée : 48,95

Analyse :

	Calculé pour $C^{11}H^{18}$	Trouvé
C.	88,00	87,6
H.	12,00	12,1
		99,7

LE CYCLOHEXYLPENTINE VRAI $C^6H^{11} - (CH^2)^3 - C \equiv CH$.

La transposition moléculaire est, pour ce carbure, nettement plus facile que dans le cas précédent.

On met d'un seul coup dans le ballon 107 g. du substitué précédent, 39 g. d'amidure et 300 cm³ de pétrole (fraction D = 125°-140° sous 15 mm). On chauffe à 160°. L'opération marche assez vite ; au bout d'une heure le liquide est pris en la masse gélatineuse du dérivé sodé ; au bout de deux heures et demie, la quantité d'ammoniac recueillie est 0 mol. 85 (par molécule de carbure).

On distille dans le vide sur le dérivé sodé, et l'on récupère 15 g. de β -cyclohexylpentine ; ces 15 g. sont à nouveau traités.

La destruction du contenu du ballon donne : 81 g. de carbure vrai, soit un rendement de 89 o/o.

Le cyclohexylpentine vrai, carbure non obtenu jusqu'ici, est un liquide incolore qui distille à 84°-84°5 sous 16 mm., son indice et sa densité sont :

Densité $d_{20} = 0,846$

Indice $n_D^{20} = 1,4625$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 48,75

Rm trouvée : 48,80

Son odeur rappelle l'anis. Il précipite lentement le chlorure cuivreux ammoniacal en jaune, donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallisé de formule $C^{11}H^{17}Ag, NO^3Ag$,

très peu soluble dans l'alcool même bouillant; dosage d'argent : calculé pour la formule précédente : 50,6 o/o; trouvé : 50,1 o/o.

Analyse :

	Calculé pour $C^{10}H^{16}$	Trouvé
C. . . .	88,00	87,75
H. . . .	12,00	12,15
		99,90

LE CYCLOHEXYLHEXINE- β $C^6H^{11} - (CH^2)^3 - C \equiv C - CH^3$

76 g. du carbure précédent sont sodés par 32 g. d'amidure dans l'éther anhydre. Dégagement d'ammoniac : 0,94 par molécule. On ajoute 80 g. de sulfate (théorie 65 g.).

Résultats :

1° 6 g. de cyclohexylpentine vrai ;

2° 61 g. de- β cyclohexylhexine.

Rendement : 80 o/o.

Le cyclohexylhexine- β bout à 109°-110° sous 17 mm. Il n'avait pas été obtenu jusqu'ici; c'est un liquide incolore, d'odeur fruitée; de densité et d'indice :

Densité $d_{20} = 0,853$

Indice $n_D^{20} = 1,4710$

Analyse :

	Calculé pour $C^{12}H^{20}$	Trouvé
C. . . .	87,81	87,50
H. . . .	12,19	12,25
		99,75

LE CYCLOHEXYLHEXINE VRAI $C^6H^{11} - (CH^2)^4 - C \equiv CH$

48 g. du carbure substitué sont traités à 160° pendant deux heures et demie dans le pétrole (fraction D = 125°-140° sous 15 mm.).

Résultat :

1° 9 g. de cyclohexylhexine- β inaltéré ;

2° 34 g. de cyclohexylhexine vrai.

Rendement réel : 85 o/o.

Le cyclohexylhexine, carbure non préparé jusqu'ici, est un liquide d'odeur agréable, distillant à 101° sous 17 mm., de densité et d'indice :

Densité $d_{20} = 0,846$

Indice $n_D^{20} = 1,463$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 53,35

Rm trouvée : 53,50

Il précipite lentement le chlorure cuivreux ammoniacal en jaune, il donne avec le nitrate d'argent un précipité cristallisé de formule $C^{12}H^{10}Ag$, NO^3Ag , dosage d'argent : calculé : 49,0 o/o ; trouvé : 48,9 et 49,3.

Analyse :

	Calculé pour $C^{12}H^{10}$	Trouvé
C	87,81	87,4
H	12,19	12,35
		99,75

Remarques d'ensemble sur les 7 carbures acétyléniques de la série du cyclohexylacétylène.

Les points d'ébullition des 4 carbures vrais se suivent régulièrement, sous 17 mm., à 15°-16° d'intervalle : 55, 70, 85, 101. Ceux des 3 carbures substitués se suivent aussi à la même distance : 79, 93-93,5, 109-110. Les carbures substitués sont tous moins volatils que les carbures vrais, la différence entre les points de passage de deux isomères est constante et égale à 9° : 79-70, 93,5-85, 110-101.

Il est remarquable que tous les carbures vrais ont, à peu de chose près, la même densité : 0,844, 0,845, 0,846, 0,846 ;

que tous les substitués sont plus denses, mais ont tous les trois la même densité : 0,855, 0,857, 0,853.

Même observation pour les indices : 1,460, 1,4615, 1,4615, 1,463 et 1,471, 1,471, 1,471.

ESSAI DE RÉCURRENCE SUR L'ÉTHER-OXYDE



Cette opération a échoué, la fonction éther-oxyde ayant été détruite par l'amidure de sodium. Je vais me borner à indiquer les composés rencontrés à cette occasion.

La sodation ne détruit pas la totalité de l'éther-oxyde, puisqu'on peut retirer, après action du sulfate diméthylque, environ 15 o/o de l'éther-oxyde : $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$.

Ce composé n'avait pas été préparé jusqu'ici⁽¹⁾, il bout à 100°-101°.

Densité $d_{20} = 0,856$

Indice $n_D^{20} = 1,424$

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 24,93

Rm trouvée : 25,10

Analyse :

	Calculé pour $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}$	Trouvé
C	71,45	71,00
H	9,52	9,75
O	19,03	19,25
		100,00

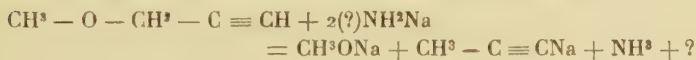
Pendant la méthylation, il se dégage un gaz abondant, vraisemblablement de l'oxyde de méthyle $\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^3$; en outre, les têtes de distillation donnent une portion de liquide à forte odeur acétylénique, bouillant de 25° à 30°. C'est du butine substitué (éb. = 28°).

J'ai essayé de faire migrer la triple liaison de l'éther-oxyde

(1) Cet éther a été préparé à la même époque, au laboratoire de M. LESPIEAU, les mêmes constantes ont été trouvées.

$\text{CH}^3 - \text{O} - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}^3$ par l'amidure. La migration a eu lieu, mais la fonction éther-oxyde a été complètement détruite et je n'ai recueilli que du butine vrai. Tout s'est donc passé, ici, comme si la méthode de récurrence avait été appliquée à l'allylène.

La destruction de la fonction éther-oxyde, déjà signalée au chapitre premier paraît donc se faire suivant l'équation :



En traitant le même éther-oxyde par le sodium, puis par le gaz carbonique, M. Lespieau avait déjà constaté le même mode de décomposition grâce à la formation d'acide tétrolique $\text{CH}^3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$.

CHAPITRE V

LES MATIÈRES PREMIÈRES

PREMIÈRE PARTIE

LES PRODUITS DÉRIVÉS DE L'ACTION DU PENTACHLORURE DE PHOSPHORE SUR LES ALDÉHYDES ET LES CÉTONES ⁽¹⁾

Le pentachlorure de phosphore donne avec les aldéhydes et les cétones un mélange de chlorures : monochlorure éthylénique et dichlorures saturés. Ce mélange est, en général, traité tel quel : pour la préparation des acétyléniques il n'est pas nécessaire, en effet, d'en séparer les constituants. Toutefois, désireux de partir de composés bien définis, j'ai entrepris cette séparation et été amené, ainsi, à isoler un certain nombre de chlorures inconnus ou mal connus jusqu'alors. Ce sont ces chlorures que je vais décrire.

Je me suis aperçu, d'autre part : 1° qu'il se formait dans cette réaction une faible quantité de carbure acétylénique et que, dans le cas des cétones de la forme $R - CH^2 - CO - CH^3$, ce carbure était le carbure bisubstitué $R - C \equiv C - CH^3$.

2° Que le dichlorure correspondant à une cétone $R - CH^2 - CO - R'$, auquel on attribue couramment la formule $R - CH^2 - CCl^2 - R'$, est un mélange de ce dichlorure et d'un corps de formule $R - CHCl - CHCl - R'$.

3° Que le monochlorure éthylénique correspondant à une cétone $R - CH^2 - CO - CH^3$ est, en majeure partie,

(1) L'analyse détaillée de cette action et les détails expérimentaux a paru au *Bulletin de la Société Chimique*, t. XXXV, p. 1.629. Il ne s'agit, ici, que de ce qui intéresse l'action de l'amidure.

$R - CH = CCl - CH^3$ puisque les deux corps qui en dérivent sont : 1° $R - C \equiv C - CH^3$, par perte d'HCl, quel que soit le mécanisme de cette perte; 2° $R - CHCl - CHCl - CH^3$ par fixation d'HCl.

En outre, divers indices m'ont conduit ⁽¹⁾ à admettre l'existence d'un isomère $R - CCl = CH - CH^3$ dans le monochlorure.

DÉRIVÉS DE LA MÉTHYL-N-PROPYLCÉTONE $C^3H^7 - CO - CH^3$

La méthyl-n-propylcétone industrielle provient de la distillation du bois. Elle est très souvent mélangée d'une quantité importante de méthyl-isopropylcétone (éb. = 93°5). L'échantillon employé n'en contenait que très peu ⁽²⁾; il fut néanmoins distillé à plusieurs reprises avec une colonne très puissante et, seule la portion 101°3-102°7 fut conservée. Ses constantes ont été trouvées identiques à celle d'une méthyl-n-propylcétone de synthèse (éb. = 102°3).

L'action de PCl^5 sur 500 g. de cétone a donné :

1° 2 g. de β -pentine $C^2H^5 - C \equiv C - CH^3$;

2° 220 g. de monochlorure éthylénique d'où deux fractions ont été extraites ⁽¹⁾ :

a) La première fraction (les $3 \frac{1}{4}$ du total) distille à 88°-89°, elle a pour densité et indice :

Densité $d_{24} = 0,903$

Indice $n_D^{24} = 1,421$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 29,65

Rm trouvée : 29,35

Dosage de chlore :

Calculé pour C^5H^9Cl : 33,7 o/o ; trouvé : 34,1.

J'attribue à cette fraction la formule :



(1) L'échantillon employé m'a été fourni par M. Colonge de la Société des produits chimiques de Clamecy, qui, des mélanges complexes provenant de la distillation du bois, a réussi à extraire des produits très bien définis.

On a vu (chapitre I^{er}) que l'amidure de sodium la transforme en pentine vrai, sans que l'on puisse saisir de β -pentine.

b) La deuxième portion (1/4 du total) distille à 91°-92°.

Densité $d_{20} = 0,0904$

Indice $n_D^{20} = 1,423$.

donc même composition.

J'attribue à cette fraction la formule : $C^2H^5 - CCl \equiv CH - CH^3$, comme au chlorure dérivé de la propione. On a vu (chapitre I^{er}) que l'amidure se conduit avec la portion 91°-92° de la méthylpropylcétone comme avec le monochlorure (91°-92°) de la propione : l'ammoniac dégagé entraîne un peu de β -pentine, ce qui confirme la supposition au sujet de la formule.

3° 200 g. de dichlorure distillant à 128°-129° (corrigée), à 44° sous 31 mm.

Densité $d_{20} = 1,040$

Indice $n_D^{20} = 1,434$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 35,01

Rm trouvée : 35,30.

Dosage de chlore : calculé pour $C^2H^5Cl^2$: 50,3 o/o ; trouvé : 49,7 o/o.

L'action de la poudre de zinc en solution alcoolique ou du sodium à 120°, sur ce dichlorure a donné du β -pentène $C^2H^5 - CH \equiv CH - CH^3$, montrant ainsi l'existence d'un dichlorure de composition : $C^2H^5 - CHCl - CHCl - CH^3$ (1/5 du total des dichlorures).

Le monochlorure avait été isolé par Bruylants (1) qui, lui, attribue 95° comme point d'ébullition. Ce point est manifestement un peu trop élevé. Le dichlorure n'avait pas été isolé ; il peut être distillé sans décomposition à la pression atmosphérique.

(1) BRUYLANTS, *Ber. d. D. G.*, t. VIII, p. 411.

DÉRIVÉS DE LA PROPIONE $C^2H^5 - CO - C^2H^5$

La propione, produit de synthèse, a été agitée avec du bisulfite pour vérifier l'absence de quantités notables de méthyl-n-propylcétone isomère et de même point d'ébullition. La portion conservée bouillait à $102^\circ \pm$ quelques dixièmes.

Sur 200 g. de propione, PCl^5 a donné :

1° 1 g. de β -pentine $C^2H^5 - C \equiv C - CH^3$.

2° 70 g. de chlorure $C^2H^5 - CCl = CH - CH^3$ passant à 91° - 92° .

Densité $d_{20} = 0,905$

Indice $n_D^{20} = 1,423$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 29,65

Rm trouvée : 29,40.

3° 70 g. de dichlorure passant à 131° - 132° sous 750 mm., ou à 32° sous 14 mm.

Densité $d_{20} = 1,053$

Indice $n_D^{20} = 1,442$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 35,01.

Rm trouvée : 35,35

L'action de la poudre de zinc en solution alcoolique montre qu'il s'y trouve un composé de formule :



(1/5 environ).

Etant donnée la symétrie de la formule de la propione, celle des produits dérivés ne peut faire de doute. Nous avons vu (chapitre III) que l'amidure donne avec ces deux chlorures le pentine vrai, et que dans l'ammoniac dégagé se trouvait une faible quantité de β -pentine.

Les chlorures dérivés de la propione n'avaient pas été isolés jusqu'ici.

DÉRIVÉS DE LA BUTYRONE $C^3H^7 - CO - C^2H^5$

La butyrone employée était aussi un produit de synthèse, elle bouillait à 142° - 143° . 180 g. ont donné par action de PCl^5 :

1^o 1 g. 5 d'heptène γ .

2^o 95 g. de monochlorure $C^3H^7 - CCl = CH - C^2H^5$, qui bout à 138° 5- 139° 5 (corrigée) (1).

Densité $d_{14} = 0,883$

Indice $n_D^{14} = 1,437$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 38,99

Rm trouvée : 39,30.

3^o 35 g. de dichlorure bouillant à 60° 5 sous 10-11 mm.

Densité $d_{17} = 1,006$

Indice $n_D^{17} = 1,448$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 44,34

Rm trouvée : 44,60.

L'action de la poudre de zinc sur ce dichlorure donne 16 environ d'heptène- γ ; elle montre, ainsi, l'existence du dichlorure $C^3H^7 - CHCl - CHCl - C^2H^5$.

Le monochlorure avait été préparé par Tawildarow qui indique 141° comme point d'ébullition; le dichlorure n'avait pas été isolé.

L'heptène- γ $C^3H^7 - CH = CH - C^2H^5$ n'était pas connu jusqu'ici : il bout à 97° - 98° sous la pression de 755 mm.

Densité $d_{17} = 0,690$

indice $n_D^{17} = 1,393$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 33,93

Rm trouvée : 33,70.

Analyse :

	Calculé pour C^3H^7	Trouvé
C. . . .	85,72	85,3
H. . . .	14,28	14,5
		99,8

(1) TAWILDAROW, *Ber. d. D. G.*, t. IX, p. 1442.

DÉRIVÉ DE LA PROPIOPHÉNONE $C^6H^5 - CO - C^2H^5$

La propiophénone a d'abord été préparée par le procédé de M. Haller : acétophénone sodée par l'amidure de sodium + iodure de méthyle. La cétone ainsi obtenue contient encore de l'acétophénone, le chlorure qui en est dérivé par PCl^5 n'est pas pur ; traité par l'amidure, il donne un peu de phénylacétylène et des produits de condensation.

La propiophénone a, ensuite, été préparée suivant la méthode de M. Blaise : chlorure de benzoyle + iodure de zinc-éthyle.

L'action de PCl^5 donne le chlorure $C^6H^5 - CCl = CH - CH^3$ bouillant à 90^0-91^0 sous 9-10 mm. (1).

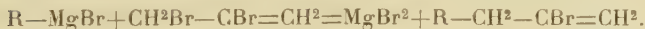
On a vu que l'amidure ne donnait avec ce composé que des produits de condensation.

DEUXIÈME PARTIE

ÉTUDE DE L'ACTION DU PROPYLÈNE DIBROMÉ 2. 3.

SUR LES MAGNÉSIENS

L'équation qui traduit la réaction est la suivante :



J'ai dit que cette réaction était accompagnée de réactions parasites dont l'importance était souvent prépondérante. Voici, par exemple, ce que l'on observe dans le cas du bromure d'éthylmagnésium :

Une molécule de bromure d'éthylmagnésium étant préparée dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant et d'une ampoule à robinet, on fait tomber goutte à goutte une molécule de propylène dibromé. La réaction dégage une grande quantité de chaleur ; bientôt, l'éther se met à bouillir et l'on constate un dégagement gazeux ; les gaz sont recueillis dans

(1) AUWERS, *Ber. d. D. G.*, t. XV, p. 2781.

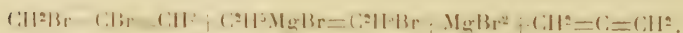
un gazomètre, agités avec de l'eau qui dissout l'éther entraîné, puis envoyés dans une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. Ils s'y fixent avec dégagement de chaleur.

Après évaporation du tétrachlorure, il reste un produit d'odeur fortement camphrée, distillant à 134° sous 20 mm. (vers 170° sous 80 mm.), cristallisant par refroidissement à 0° et fondant vers 5° . Il s'agit de tétrabromure d'allène¹.

Le contenu du ballon est traité par l'eau acidulée, décanté, séché, distillé. On obtient, avec un rendement égal au tiers de la quantité théorique, le bromure $C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2$ (Eb. = $107-108^{\circ}$). Il reste ensuite une grande partie du propylène dibromé inattaquée (Eb. = 140°), puis le thermomètre monte sans interruption de 140° à 150° sous 15 mm. Ces produits supérieurs, dont le volume est environ le double de celui du corps attendu, sont plus lourds que l'eau : ils se colorent rapidement en bleu et en violet.

Dans le cas du bromure de phénylmagnésium ou dans celui du bromure de cyclohexylmagnésium, les composés $C^6H^5-CH^2-CBr=CH^2$ ou $C^6H^{11}-CH^2-CBr=CH^2$ sont en proportion bien plus faible encore. Il est très pénible d'en extraire, même une petite quantité, à partir des mélanges complexes où ils se trouvent : le thermomètre monte sans interruption de 40° sous 15 mm., à 150° sous 15 mm., et ce n'est qu'après de nombreuses distillations qu'il marque de légers paliers.

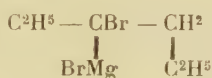
Le dégagement d'allène nous indique une première réaction parasite : le magnésien enlève deux atomes de brome à la façon du sodium ou de la poudre de zinc et vraisemblablement suivant l'équation :



Ce mode d'action des magnésiens a déjà été signalé par M. Lespieau, qui, ainsi que je l'ai dit au début de ce mémoire, l'a utilisé à la préparation de quelques acétyléniques vrais (le phénylpropine par exemple).

La réaction parasite intéresse, ici, deux atomes de brome fixés sur une même molécule ; il n'est pas interdit d'imaginer qu'elle puisse se produire entre atomes appartenant à deux molécules différentes ; on aurait ainsi de nombreuses combinaisons possibles, d'où toute une série de produits de condensation. Cette hypothèse est évidemment gratuite : en tout cas, ces composés si gênants, dont je tente d'expliquer la formation, disparaissent en même temps que le dégagement d'allène.

M. Lespieau a découvert encore une autre réaction parasite : le magnésien se fixe sur la double liaison du bromure obtenu, il donne par exemple :



qui, traité ultérieurement par l'eau, conduit à



La même réaction peut avoir lieu sur la molécule de propylène dibromé ; les deux réactions parasites peuvent se conjuguer.

J'ai pensé supprimer la deuxième réaction parasite en remarquant qu'elle nécessite un excès de magnésien. Elle n'a plus lieu, en effet, si le magnésien est, à chaque instant, en petite quantité par rapport au propylène dibromé. En me plaçant dans ces conditions, j'ai pu constater que la première réaction parasite était supprimée du même coup.

Le mode opératoire est le suivant :

Appareil : Toujours un ballon muni d'un réfrigérant et d'une ampoule à robinet. Le magnésien, préparé à part, est décanté à l'abri de l'air, autant que cela se peut, dans l'ampoule à robinet, et versé goutte à goutte dans le propylène dibromé. Un bain d'eau refroidit le ballon. On termine en chauffant une heure au bain-marie.

Il se forme souvent deux couches, la couche inférieure contenant presque tout le bromure de magnésium. Il ne se

dégage plus aucun gaz, les produits parasites sont complètement supprimés, et il n'y a plus, en fin de réaction, que le composé cherché et l'excès de propylène dibromé : la séparation est facile. Le rendement en composé $R-CH^2-CHBr=CH^2$ varie de 60 à 80 o/o, c'est-à-dire qu'il est au moins doublé, souvent plus que triplé.

Le propylène dibromé 2.3 (Epidibromhydrine). — La préparation du propylène dibromé 2.3. est classique. On part du bromure d'allyle, qui fixe deux atomes de brome pour donner la tribromhydrine de la glycérine. Chauffée avec de la potasse en plaques, cette tribromhydrine donne le propylène dibromé. Le rendement est excellent : à partir d'un kilogramme de bromure d'allyle on obtient couramment 1.400 g. de ce dibromure, soit un rendement de 85 o/o.

Le bromure d'allyle est maintenant un produit commercial ; il peut arriver, toutefois qu'on ait à le préparer : l'alcool allylique nécessaire sera obtenu à partir de la glycérine et de l'acide formique (ou de l'acide oxalique, mais le premier acide est préférable). La préparation de l'alcool allylique se réalise en deux temps dans un ballon muni d'un thermomètre plongeant au sein du liquide. Au premier temps, on éthérifie la glycérine par l'acide formique au réfrigérant ascendant, puis, au deuxième temps, on distille. Il passe d'abord de l'eau et un peu d'acide formique ; puis la température du mélange monte peu à peu ; quand elle atteint 220°, la formine se décompose en donnant l'alcool allylique. On sépare de l'eau par le carbonate de potasse et on distille.

Rendement : 30 kg. d'acide formique et 30 kg. de glycérine donnent un peu plus de 9 kg. d'alcool allylique aqueux (à 80 o/o environ). Cet alcool est éthérifié tel quel par le mélange d'acide sulfurique et de bromure de potassium.



A partir d'une molécule de bromure d'éthylmagnésium et d'une molécule de propylène dibromé (200 g.) on obtient

75 g. du bromure $C^2H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$, et l'on récupère 40 g. de propylène dibromé : rendement réel : 63 o/o par rapport à ce dernier réactif.

Le bromure obtenu bout à 107^0-108^0 ⁽¹⁾.



Ce composé est obtenu à partir du bromure de propylmagnésium. Son extraction est assez compliquée si on veut l'obtenir pur. Il bout en effet à peu de chose près, au même point que le propylène dibromé (134^0-135^0 pour le premier, 138^0-140^0 pour le second). Dans la préparation de l'hexine, il n'est pas nécessaire de traiter un hexylène bromé très pur ; toutefois comme il n'avait jamais été obtenu, j'ai tenu à l'isoler. Pour cela on fit d'abord une rectification grossière en prenant la densité des fractionnements. Les deux composants ont, en effet, des densités très différentes : celle du premier était attendue aux environs de 1,2 ; celle du second est 1,95. On fit donc deux parts : la première de 133^0 à 135^0 de densité : 1,37 fut conservée ; la seconde passant de 135^0 à 140^0 de densité : 1,7 fut mélangée dans une opération ultérieure avec une nouvelle quantité de propylène dibromé.

Pour isoler l'hexylène bromé de la fraction 133^0-135^0 , j'ai eu recours à l'artifice suivant : une règle de trois, basée sur les densités, montre que cette portion 133^0-135^0 contient environ 1/5 de propylène dibromé. On ajoute, par petites portions, une quantité légèrement supérieure d'éthylate de sodium. Le propylène dibromé est éliminé. Le liquide résiduel distille, alors, à 133^05-134^05 . Il a pour indice et densité :

Densité $d_{19} = 1,203$

Indice $n_D^{19} = 1,455$.

Réfraction moléculaire :

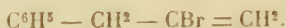
Rm théorique : 37,20

Rm trouvée : 36.80.

(1) LESPIEAU et BOURGUEL, *Comptes rendus*, t. CLXX, p. 1584.

dosage de brome : calculé pour C^6H^5Br : 49,05 o/o ; trouvé : 49,6 o/o.

Le rendement n'atteint ici que 45 o/o, mais on peut employer telle quelle la fraction 133^o-135^o, le rendement se trouve amélioré.



Le bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$ a été obtenu à partir du bromure de phénylmagnésium. Dans la préparation de ce magnésien, il se forme une grande quantité de diphényle ; on la diminuera sérieusement en employant un excès de magnésium (35 à 40 g. par molécule) et en diluant beaucoup dans l'éther anhydre.

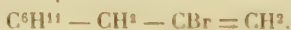
A partir de 2 molécules de propylène dibromé et de 2 mol. 3 de bromure de phényle on obtient :

125 g. de propylène dibromé non attaqué,

177 g. du bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$.

Le rendement réel par rapport au propylène dibromé est 65 o/o.

Le composé obtenu bout à 99^o sous 14 mm. ou à 89^o-90^o sous 9 mm. (1).



Le bromure $C^6H^{11} - CH^2 - CBr = CH^2$ dérive du bromure de cyclohexylmagnésium. Il est assez curieux de constater que dans la préparation de ce magnésien, il se forme beaucoup moins de dicyclohexyle que de diphényle dans le cas précédent. Il est bon, toutefois, de prendre les mêmes précautions : excès de magnésium et d'éther.

A partir de 860 g. (5 mol. 3) de bromure de cyclohexyle et de 1.080 g. (5 mol. 4) de propylène dibromé j'ai obtenu :

200 g. (1 mol.) de propylène dibromé intact,

700 g. (3 mol. 5) du bromure attendu,

65 g. (0 mol. 4) de dicyclohexyle.

(1) LESPIEAU, *Bull. Soc. Chim.*, t. XXIX, p. 527.

Rendement réel : 80 o/o par rapport au propylène dibromé.

Le bromure $C^2H^{11} - CH^2 - CBr = CH^2$, qui n'avait été obtenu primitivement qu'en très petite quantité par M. Lespieau ; bout à 84° sous 10-11 mm., à 88^0-89^0 sous 14 mm.

Dosage de brome : calculé pour $C^2H^{15}Br$: 39,4 o/o, trouvé : 39,8 o/o.

Densité $d_{17} = 1,215$

Indice $n_D^{17} = 1,495$.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 48,91

Rm trouvée : 48,95.

La technique primitive, technique qui consistait à faire tomber le propylène sur le magnésien, n'en donnait que des quantités extrêmement faibles.

CHAPITRE VI

CONCLUSION PRATIQUE : LES MEILLEURES CONDITIONS EXPÉRIMENTALES POUR LA PRÉPARATION DE CHAQUE CARBURE ACÉTYLÉNIQUE.

Dans les chapitres I, III et IV, je me suis surtout attaché à étudier les divers modes d'action de l'amidure de sodium. Il s'agissait d'expériences d'étude et non spécialement de préparations de carbures. D'ailleurs un assez grand nombre d'entre eux ont été obtenus de plusieurs manières; il est évident qu'elles ne se valent pas toutes. Je veux dégager dans ce chapitre les conditions et les matières premières les plus aptes à la préparation de chaque acétylénique : ce sera la conclusion utilitaire de ce travail.

Préparation du pentine vrai.

La matière première la plus répandue est la méthyl-n-propylcétone que l'on retire de la distillation du bois. C'est aussi à partir de cette cétone qu'il y aura le moins de manipulations.

Il importe d'abord de débarrasser par rectification la cétone industrielle de la méthylisopropylcétone qui lui est toujours mélangée et de ne conserver que la fraction 101^o-103^o.

Il n'est pas nécessaire de rectifier le produit brut du traitement par PCl_5 : il peut être employé tel quel après lavage et séchage : il suffit de prendre la densité du mélange : les densités du monochlorure et du dichlorure étant respectivement : 0,903 et 1,040 une règle de trois fixera leurs proportions et la quantité d'amidure à employer.

Le mélange sera traité par l'amidure dans le xylène à 130° pendant 4 heures ou pendant une heure à 150° dans un pétrole volatil (chapitre premier).

Si l'on part d'un kilog. de méthylpropylcétone on obtiendra, de cette façon, environ 250 à 280 g. de pentine vrai.

Préparation de l'hexine vrai.

La méthyl-n-butylcétone étant beaucoup plus rare et plus coûteuse que la cétone précédente, il est préférable d'employer le procédé au propylène dibromé 2.3.

On fera donc réagir ce réactif sur le bromure de propylmagnésium. On emploiera un excès de magnésien (25 0/0) et l'on fera deux fractions du produit de la réaction en coupant la distillation quand il passera des liquides de densité 1,5. La portion la plus lourde et la moins volatile sera traitée à nouveau par du bromure de propylmagnésium ; la portion la plus volatile sera employée telle quelle. Une règle de trois fixera la quantité d'amidure à employer : densité de $C^4H^9 - CBr = CH^2 = 1,200$, densité de $CH^2Br - CBr = CH^2 = 1,95$ (chapitre V).

L'action de l'amidure se fera dans le xylène en 4 heures ou dans un pétrole volatil à 150° en 1 heure (chapitre premier).

Si l'on part d'un kilog. de bromure d'allyle (la matière première commerciale du propylène dibromé) et de 600 g. de bromure de propyle on obtiendra : 160 à 180 g. d'hexine vrai.

Préparation de l'heptine vrai.

La matière première est, bien entendu, l'aldéhyde cinnamylrique. Du mélange, lavé et séché, provenant du traitement par PCl_5 , on séparera, par distillation sommaire, les

portions volatiles jusqu'à 85° sous 15 mm. et on les emploiera telles quelles. Ce mélange sera traité par l'amidure comme s'il était du dichlorure pur. L'action se fera dans le xylène si on le désire, mais, pour simplifier la rectification de l'heptène, on emploiera de préférence un pétrole passant de 150° à 180° . Il faut 4 heures de chauffe à 130° , 1 heure à 150° (chapitre premier).

On obtiendra finalement, à partir d'un kilog. d'œnanthol fraîchement distillé : 200 g. d'heptène vrai.

Préparation de l'heptène- γ .

La matière première sera la butyrone. Le mélange des chlorures dérivant par PCl_5 , sera simplement lavé et séché, puis traité par l'amidure dans du pétrole volatil 150° - 180° pendant une heure à 150° - 160° . En remplaçant, avant traitement par la glace, le réfrigérant ascendant par une colonne à distiller, on obtiendra l'heptène- γ qui n'est pas fixé sur l'amidure (chapitre III).

A partir d'un kilog. de butyrone, on obtiendra : 200 g. environ d'heptène- γ pur (la destruction ultérieure du contenu du ballon donne accessoirement 70 g. d'heptène vrai).

Préparation de l'octène vrai.

La matière première sera l'alcool octylique secondaire $\text{C}_8\text{H}_{17} - \text{CHOH} - \text{CH}_3$, l'alcool caprylique du commerce. Cet alcool sera déshydraté par le chlorure de zinc, deux atomes de brome seront fixés sur la double liaison de l'octylène. Par la potasse alcoolique, on enlèvera une molécule d' HBr à l'octane dibromé, de façon à obtenir l'octylène monobromé $\text{C}_8\text{H}_{15} - \text{CBr} = \text{CH}^2 - \text{CH}_3$. Le produit brut de cette opération, mélange qui contient surtout l'octylène bromé avec un peu d'octène et d'octane dibromé, sera traité par l'amidure

après lavage et séchage sur CaCl_2 . Il faudra 3 heures de chauffe à 155° dans un pétrole (170° - 220°). On distillera, ensuite, pour extraire l'octine- γ non fixé sur l'amidure, puis le traitement habituel donnera une première portion d'octine vrai. Une deuxième proviendra de l'isomérisation ultérieure de l'octine- γ , isomérisation qui demandera 10 heures à 160° (chapitre III).

Au total, on obtiendra, à partir d'un kilog. d'alcool octylique : 300 g. environ d'octine vrai.

La méthode de récurrence (chapitre IV) permet aussi de préparer l'octine vrai assez avantageusement à partir de l'heptine vrai.

Un kilog. d'énanthol donnant 200 g. d'heptine, permettra d'obtenir environ 150 g. d'octine vrai.

Préparation de l'octine- γ .

Les opérations seront les mêmes que dans la préparation de l'octine vrai. On a vu, en effet, que le traitement, par l'amidure, de l'octylène monobromé donne de l'octine- γ , qui, non fixé sur l'amidure, peut être isolé. Il sera bon, simplement, d'éviter la présence d'octane dibromé, car ce composé donne de l'octylène qui souillerait l'octine. Le carbure- γ , ainsi obtenu, peut contenir une faible fraction de carbure ξ ; on le purifiera par chauffage sur l'amidure pendant 3 heures à 150° et distillation sur l'amidure (chapitre III).

Un kilog. d'alcool octylique donnera : 150 g. environ d'octine- γ (et accessoirement 200 g. d'octine vrai).

Préparation du nonine vrai.

On préparera ce nonine vrai par récurrence à partir de l'octine vrai (chapitre IV).

Rendement : 200 g. d'octine donneront 140 g. de nonine vrai.

Préparation du phénylacétylène.

La matière première sera l'éthylbenzène, transformé en dibromostyrolène par le brome à l'ébullition. Le dibromostyrolène sera essoré puis séché et débarrassé de l'acide bromhydrique par séjour dans le vide sur des plaques de potasse.

Une première molécule d'HBr sera enlevée par la potasse alcoolique, puis le produit brut de cette opération sera traité par l'amidure au sein d'un pétrole (180°-220°). Il faudra une heure et demie de chauffe à 150°. Il sera bon, avant traitement par l'eau acidulée, de distiller directement les produits parasites (éthylbenzène, styrolène qui peuvent exister en petite quantité) et une portion du pétrole (chapitre premier).

A partir d'un kilog. d'éthylbenzène on aura 550 à 600 g. de phénylacétylène.

Remarque. — Si l'on ne désire que peu de phénylacétylène, on pourra traiter le dibromostyrolène. La distillation préalable sur l'amidure est alors indispensable, car il y a 10 o/o de styrolène. Le rendement est aussi plus faible : 350 g. pour un kilog. d'éthylbenzène.

Préparation du phénylpropine vrai.

Le point de départ sera le bromure de phényle d'un côté, le propylène dibromé 2,3, de l'autre. On obtiendra ainsi (chapitre V) le bromure $C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$ (chapitre V).

Ce bromure sera traité par l'amidure à 110° (120° au maximum) pendant deux heures et demie dans un pétrole (95°-115° sous 15 mm.).

Après traitement habituel, la distillation s'effectuera dans

le vide à la plus basse température possible car le carbure est très fragile ; dès 120° il se polymérise avec la plus grande rapidité.

A partir d'un kilogr. de bromure d'allyle (matière première commerciale du propylène dibromé) et 1800 g. de bromure de phényle on obtient 390 g. de phénylpropine vrai (chapitre premier).

Préparation du cyclohexylpropine vrai.

Les matières premières seront : le bromure de cyclohexyle et le propylène dibromé 2.3. comme dans la préparation précédente.

Le bromure $C_6H_{11} - CH^2 - CBr = CH^2$ (chapitre V) sera traité par l'amidure à 150° dans un pétrole (180°-220°) pendant une heure et demie (chapitre premier).

Un kilog. de bromure d'allyle et 1300 g. de bromure de cyclohexyle donnent 550 g. de cyclohexylpropine vrai.

Préparation de six carbures acétyléniques de la série du cyclohexylacétylène.

Les six carbures qui suivent se préparent à partir du cyclohexylpropine vrai par la méthode de récurrence. Si l'on part de 500 g. de ce carbure, on obtient :

460 g. de cyclohexylbutine- β .

370 g. de cyclohexylbutine vrai.

340 g. de cyclohexylpentine- β .

310 g. de cyclohexylpentine vrai.

270 g. de cyclohexylhexine- β .

210 g. de cyclohexylhexine vrai.

La préparation de ces carbures est décrite au chapitre IV,

Préparation de l'hexine-3, de l'octine-3, du nonine-3 et de tous les carbures-3 acétyléniques $R - C \equiv C - CH^3$ en général.

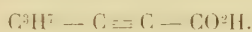
Tous les carbures 3-acétyléniques seront aisément préparés par l'action du sulfate diméthylique sur le dérivé sodé de l'homologue immédiatement inférieur (chapitre II pour la préparation du dérivé sodé, chapitre IV pour la méthylation).
Rendement : 80 o/o.

CHAPITRE VII

SUR QUELQUES ACIDES ACÉTYLÉNIQUES

J'ai décrit, au début du chapitre II, le mode opératoire employé dans la préparation des acides acétyléniques : 1^o formation du dérivé sodé par action de l'amidure sur le carbure vrai ; 2^o carbonatation du dérivé sodé : après avoir chassé l'excès d'ammoniac et déplacé l'atmosphère du ballon par CO², on le relie à un gazomètre à gaz carbonique. La carbonatation est très rapide ; sa fin est décelée par la stabilisation du niveau du gazomètre.

Pour les acides déjà connus, j'indiquerai simplement les constantes trouvées :



Point d'ébullition : 120° sous 16 mm. Favorsky avait indiqué : 125° sous 20 mm. (1) ; MM. Moureu et Delange : 119°-121° sous 16 mm. (2).

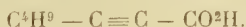
Indice $n_D^{20} = 1,465$

Densité $d_{20} = 0,982$.

Réfraction moléculaire :

R_m théorique : 34,92

R_m trouvée : 35,20.



Point d'ébullition : 89° sous 1/2 mm., 78° sous 1/5 mm. Favorsky (3) indique : 135° sous 20 mm., MM. Moureu et Delange : 140°-142° sous 24 mm. (4).

Densité $d_{20} = 1,004$

Indice $n_D^{20} = 1,458$.

(1) FAVORSKY, *J. f. prak. chemie* (2), t. XXXVI, p. 420.

(2) MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXIX, p. 652.

(3) FAVORSKY, *J. f. prak. chemie* (2), t. XXXVII, p. 428.

(4) MOUREU et DELANGE, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. XXIX, p. 653.

Réfraction moléculaire :

Rm théorique : 30,31

Rm trouvée : 30,40.



Point de fusion : 138°. M. Glaser indique : 136°-137°⁽¹⁾.

Les acides qui suivent n'avaient jamais été préparés jusqu'ici.

LE CYCLOHEXYLBUTINOÏQUE $\text{C}^6\text{H}^{11} - \text{CH}^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$

20 g. de cyclohexylpropine vrai sont sodés dans 300 cm³ de toluène ; on chasse l'excès d'ammoniac en portant à 50° et en faisant le vide sur le toluène.

Volume de CO² absorbé : 5 litres environ (la théorie voudrait : 4 litres, il y a toujours un excédent, dû, peut-être, à la dissolution du gaz dans le milieu).

On traite par la glace, l'acide chlorhydrique et l'on extrait à l'éther. La solution étherée est agitée avec une solution de CO²Na², d'où le sel de sodium. L'acide organique est mis en liberté par HCl, et extrait à l'éther. Le solvant chassé, l'acide cristallise. Il est ensuite purifié par cristallisation dans l'éther de pétrole.

Rendement : 22 g. soit 80 o/o environ.

Le cyclohexylbutinoïque fond à 69°-71°. Une nouvelle cristallisation dans l'éther de pétrole n'en change pas le point de fusion.

Dosage par la soude : Poids moléculaire calculé : 166 ; trouvé : 165.

LE CYCLOHEXYLPENTINOÏQUE $\text{C}^6\text{H}^{11} - (\text{CH}^2)^2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}^2\text{H}$

12 g. de cyclohexylbutine vrai, 5 g. d'amidure, 150 cm³ de toluène. CO² absorbé : 2,8 litres (théorie : 2,1 litres).

L'acide organique cristallise, à partir de sa solution éthé-

⁽¹⁾ GLASER, *Liebigs-Annalen*, t. CLIV, p. 140.

rée, après un séjour dans le vide sulfurique. Les cristaux sont purifiés sur assiette poreuse (ils sont très solubles à froid dans tous les solvants essayés). Point de fusion : $37^{\circ}5-39^{\circ}$. Rendement : 12 g. soit 75 o/o.

Dosage par la soude : poids moléculaire calculé : 180 ; trouvé : 183.

LE CYCLOHEXYLHEXINOÏQUE $C^6H^{14} - (CH^2)^3 - C \equiv C - CO^2H$

15 g. de cyclohexylpentine vrai, 5 g. d'amidure, 150 cm³ de toluène. CO² absorbé : 3 litres (théorie 2,4 litres).

L'acide cristallise par évaporation de sa solution étherée, après séjour sur assiette poreuse les cristaux fondent vers 30° . Je n'ai pu en déterminer le point de fusion exact, car par une chaude journée d'été, l'assiette poreuse absorba la totalité de mon produit.

L'acide fut bien récupéré, mais, depuis, il s'est refusé à cristalliser.

Dosage du liquide par la soude : poids moléculaire calculé : 194 ; trouvé : 200.

LE CYCLOHEXYLHEPTINOÏQUE $C^6H^{14} - (CH^2)^4 - C \equiv C - CO^2H$

16 g. de cyclohexylhexine vrai, 5 g. d'amidure dans le toluène.

Volume de CO² : 2,5 litres.

L'acide cristallise difficilement à partir de sa solution étherée, après un long séjour dans le vide sulfurique, on dose à la potasse.

Dosage : poids moléculaire calculé : 208 ; trouvé : 210.

Les cristaux essorés sur assiette poreuse fondent à $40^{\circ}-41^{\circ}$.

LE PHÉNYLBUTINOÏQUE $C^6H^5 - CH^2 - C \equiv C - CO^2H$

30 g. de phénylpropine sont sodés par l'amidure. Pendant

cette opération, le contenu du ballon se colore très fortement en brun-rouge.

La carbonatation se conduit normalement, mais, cette fois, l'acide est un sirop très coloré, qui finit par se prendre en une masse vitreuse non cristallisée. Un dosage à la soude ne donne pas un bon poids moléculaire, alors que dans tous les cas précédents, l'acide brut était déjà presque pur. J'ai déjà signalé que le phénylpropine est très différent des autres carbures acétyléniques vrais.

CONCLUSION

Dans ce travail je me suis proposé le but suivant : obtenir un carbure acétylénique vrai quelconque en quantité suffisante pour qu'il puisse servir de matériel de synthèse.

Je pense avoir réalisé des progrès dans cette voie :

1° En proposant une méthode de préparation, basée sur l'emploi de l'amidure de sodium, qui permet d'obtenir les carbures acétyléniques vrais exempts d'isomères, facilement, rapidement et avec de bons rendements ;

2° En montrant que l'amidure de sodium transforme, facilement et avec de très bons rendements, les acétyléniques bisubstitués en acétyléniques vrais ;

3° En appliquant cette propriété à la préparation directe de carbures vrais à partir de matériaux qui n'en pouvaient, manifestement, pas donner par la potasse ; extension de l'emploi de l'amidure qui élargit fortement le champ des matières premières ;

4° En proposant une méthode qui permet, à partir d'un carbure vrai, de remonter de proche en proche, à ses homologues supérieurs ;

5° En perfectionnant les préparations à partir du propylène dibromé 2.3.

Ces recherches ont été effectuées au laboratoire de chimie de l'Ecole Normale Supérieure sous la direction éclairée et bienveillante de M. Lespieau. Qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et les conseils précieux qu'il m'a toujours prodigués.

TABLE DES MATIÈRES

Objet du travail	Pages 1
----------------------------	------------

INTRODUCTION ET HISTORIQUE

Remarques sur l'intérêt des carbures acétyléniques vrais.	2
Les méthodes de préparation des carbures acétyléniques vrais	4

EXPOSÉ DES RÉSULTATS OBTENUS PAR L'EMPLOI DE L'AMIDURE DE SODIUM

CHAPITRE PREMIER. — Etude de l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés 1 et 2 halogénés des carbures saturés ou éthyléniques.	9
CHAPITRE II. — Etude de la combinaison solide	13
CHAPITRE III. — Etude des transpositions moléculaires sous l'influence de l'amidure de sodium	16
CHAPITRE IV. — Procédé de récurrence pour la préparation des acétyléniques.	18
CHAPITRE V. — Quelques remarques sur les matières premières traitées au cours de ce travail	20
CHAPITRE VI. — Les carbures acétyléniques préparés. Quelques acides acétyléniques.	22

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE PREMIER. — Etude de l'action de l'amidure de sodium sur les dérivés 1 et 2 halogénés des carbures saturés et éthyléniques.	
L'amidure de sodium	25
Marche d'une opération.	28
$\text{C}_2\text{H}_2\text{CBr} - \text{CH}^*$	31

	Pages
$C^2H^5 - CH = CCl - CH^3$ et $C^3H^7 - CCl^2 - CH^3$	32
$C^4H^9 - CBr = CH^2$	34
$C^6H^{13} - CHCl^2$	35
$C^6H^{13} - CBr = CH^2$	36
$C^4H^5 - CHBr - CH^2Br$	37
$C^4H^5 - CBr = CH^2$	40
$C^6H^5 - CH^2 - CBr = CH^2$	41
$C^6H^{11} - CH^2 - CBr = CH^2$	43
$CH^3 - CHBr - CH^2Br$	45
$CH^2Br - CHBr - (CH^2)^2 - CHBr - CH^2Br$	45
$CH^3 - O - C$ et $C^2H^5 - O - CH^2 - CHBr - CH^2Br$	46

CHAPITRE II. — Etude de la combinaison solide.

<i>Première partie.</i> — Etude de l'amidure de sodium sur les carbures acétyléniques vrais libres.	48
<i>Deuxième partie.</i> — Etude de la combinaison solide	51
Nature de la combinaison solide	56
Formule du deuxième composé	59

CHAPITRE III. — Transpositions moléculaires sous l'influence de l'amidure de sodium.

<i>Première partie.</i> — Action de l'amidure sur les carbures acétyléniques bisubstitués	62
<i>Deuxième partie.</i> — Action de l'amidure sur les dérivés 2, 3, 4 halogénés	63
$C^2H^5 - CCl = CH - CH^3$ et $C^2H^5 - CCl^2 - C^2H^5$	64
$C^3H^7 - CCl = CH - C^2H^5$	65
Transposition de l'heptène- γ	66
$C^5H^{11} - CHBr - CHBr - CH^3$	66
$C^5H^{11} - CBr = CH - CH^3$	71
Transposition de l'octène- γ	72
Transposition de $C^6H^5 - C \equiv C - CH^2$	73
$C^6H^5 - CCl = CH - CH^3$	74
$C^6H^5 - CH = CH - CH^2Br$	75
$C^6H^{10}Br - CHBr - CH^3$	76

CHAPITRE IV. — Méthode de récurrence

Octène- β et octène vrai	80
Nonène- β et nonène vrai.	81
Cyclohexylbutènes- α et β	83

	Pages
Cyclohexylpentines- α et β	86
Cyclohexylhexines- α et β	88
Essai sur éther-oxyde $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}$	90
CHAPITRE V. — Les matières premières	
Action de PCl_5 sur les aldéhydes et les cétones.	92
Etude de l'action du propylène dibromé 2. 3 sur les magnésiens.	97
CHAPITRE VI. — Les meilleures conditions expérimentales pour la préparation de chaque carbure acétylénique.	104
CHAPITRE VII. — Sur quelques acides acétyléniques.	111
CONCLUSION	115

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Sur la séparation des isotopes.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 6 Janvier 1925.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

M. MOLLIARD

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

PAUL APPELL.

